

Rafael Brognoli

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO FENOL POR PLASMA FRIO SOB  
ATMOSFERA DE ARGÔNIO**

Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal  
de Santa Catarina para a obtenção  
do Grau de Mestre em Química  
Orientador: Prof. Dr. Luís Otávio  
de Brito Benetoli

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Brognoli, Rafael

Estudo da oxidação do fenol por plasma frio sob  
atmosfera de argônio / Rafael Brognoli ; orientador,  
Luís Otávio de Brito Benetoli, 2017.  
103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e  
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,  
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Plasma Frio. 3. Compostos  
Fenólicos. 4. Cinética Química. 5. OH-aduto. I.  
Benetoli, Luís Otávio de Brito. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Química. III. Título.

Rafael Brognoli

## **ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO FENOL POR PLASMA FRIO SOB ATMOSFERA DE ARGÔNIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2017.

---

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.  
Coordenador

### **Banca Examinadora:**

---

Prof. Luís O. B. Benetoli, Dr.  
Orientador  
UFSC

---

Prof. Gustavo A. Micke, Dr.  
UFSC

---

Prof., Nito A. Debacher, Dr.  
UFSC

---

Prof. Ismael C. Bellettini, Dr.  
UFSC



*Ora, lege, lege, lege, relege, labora et invenies*  
(*Mutus Liber*, 1677)



## RESUMO

O plasma frio tem sido aplicado no tratamento de águas residuais de maneira eficiente e promissora, objetivando a degradação de compostos orgânicos até sua total mineralização, através de sucessivas reações radiculares. Embora se tenha dados cinéticos consolidados para as reações de compostos orgânicos com radicais gerados por técnicas de  $\gamma$ -radiólise, fotólise, a literatura ainda carece dessas informações quando se trata de plasma. Este estudo determinou a constante de velocidade de formação do radical hidroxila em um reator de plasma frio de descarga tipo corona e avaliou a influência da concentração inicial, pH e concentração do tampão na constante de velocidade da reação de oxidação do fenol, sob atmosfera de argônio. Os experimentos com fenol foram monitorados por meio da espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e os fatores que influenciam a sua oxidação foram investigados em três níveis para a concentração inicial ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $6,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) e pH (2, 6 e 11) ; e quatro níveis para concentração do tampão ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). A reação de oxidação do fenol segue o modelo cinético de primeira ordem, sendo favorecida em meio ácido e não está sujeita à força do tampão e concentração inicial do fenol. A constante de velocidade de formação do radical hidroxila no sistema foi determinada em  $8,31 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . É plausível que em condições brandas seja possível direcionar a reação para formação de produtos de interesses estratégicos, evitando a degradação não-seletiva provocada pelo plasma.

**Palavras-chave:** Plasma Frio, Fenol, Compostos Fenólicos, Cinética Química, OH-aduto.





## ABSTRACT

Plasma has been applied to residual wastewater in a efficient and promising way, aiming the degradation of organic compounds to its total mineralization by successive radical reactions. Although kinetics' data for the reactions of organic compounds with radicals generated by radiolysis and  $\gamma$ -photolysis techniques has been consolidated, the literature lacks information about plasma. This study determined the rate constant of the hydroxyl radical formation in a non-thermal plasma corona type reactor and evaluated the influence of the initial concentration, pH and concentration of buffer in the rate constant of phenol oxidation reaction under argon atmosphere. The experiments with phenol were monitored by UV-vis spectrophotometry and the influence factors on the oxidation were investigated on three levels for initial concentration ( $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) and pH (2, 6 and 11); and four levels for buffer concentration ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ). The phenol oxidation reaction follows a first order kinetic model favored in acid medium and is not subject to the strength of the buffer and initial concentration of phenol. The rate constant of the hydroxyl radical formation was determined in the system at  $8.31 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . It is plausible that in mild conditions is possible to drive the reaction to product formation of strategic interests, avoiding the uncontrolled degradation caused by plasma.

**Keywords:** Non-Thermal Plasma, Phenol, Phenolic Compounds, Chemical Kinetics, OH-adduct.



## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** Fórmula química do fenol:  $C_6H_5OH$ ; número de registro CAS: 108-95-2. .... 33

**Figura 2:** Representação esquemática do diagrama de Förster para um fotoácido genérico  $RO^+H$  e sua base conjugada  $R^+O^-$ .  $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^* = N h \Delta \nu / [ \ln (10) R T ]$ , onde  $N$  é a constante de Avogadro,  $h$  é a constante de Planck,  $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_2$ ,  $\nu_1$  refere-se a transição 0-0 ácida e  $\nu_2$  a transição do ânion;  $|S_1\rangle$  é o primeiro estado excitado singleto e  $|S_0\rangle$  é o estado fundamental singleto. .... 34

**Figura 3:** Espectros de absorção de fenol (—) e íon fenolato (- - -) em água, pH = 6,0 e 12, respectivamente. .... 35

**Figura 4:** Esquema de formação dos radicais OH-aduto e produtos neutros. Ataque nucleofílico do radical  $\bullet OH$  ao anel aromático formando o radical dihidroxiciclohexadienil (reações 66 – 69); abstração direta do hidrogênio fenólico pelo radical  $\bullet OH$  formando radical fenoxil e água (reação 70); desidratação do radical dihidroxiciclohexadienil, levando a formação do radical fenoxil (reações 71 – 74); formação do radical dihidroxiciclohexadienilperoxil pela adição do  $O_2$  (reações 71 – 72); formação do dioxabicyclo pela adição de  $O_2$  (reação 73); formação da hidroquinona e catecol pela saída do radical hidroperoxil (reações 74 - 75); equilíbrio redox hidroquinona/p-benzoquinona e catecol/o-benzoquinona, respectivamente, (reações 76 – 77); formação do ácido maléico (reação 78); produtos não relatados (reação 79) e formação de ácidos orgânicos de cadeia pequena (reação 80). .... 37

**Figura 5:** Esquema reacional da dimerização do fenol por radiólise em solução aquosa sob temperaturas de 300 °C. (Miyazaki, et al., 2006). .... 38

**Figura 6:** Diagrama esquemático do sistema. (1) osciloscópio; (2) ponteira de alta tensão; (3) ponteira de corrente; (4) transformador CA de alta tensão; (5) variac; (6) reator de plasma de descarga elétrica; (7) camisa de resfriamento; (8) entrada da água de resfriamento; (9) saída da água de resfriamento; (10) banho termostatizado água/etilenoglicol; (11) superfície da solução; (12) eletrodo de alta tensão; (13) contato elétrico; (14) entrada de gás; (15) saída de gás; (16) frasco lavador; (17) tampa com septo de Teflon; (18) seringa de amostragem; (19) cilindro de gás; (20) fluxímetro. .... 52

**Figura 7:** Fluxograma do protocolo experimental realizado neste trabalho. .... 54

**Figura 8:** Espectro de absorção UV-Vis do ânion fenolato em solução tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 11. .... 55

**Figura 9:** **A** - Curva de calibração do fenolato, monitorada em  $\lambda = 236 \text{ nm}$ , em solução tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 11; **B** – Gráfico de resíduo da regressão linear. .... 56

**Figura 10:** Perfil de corrente e tensão para formação do plasma frio. Condições: fluxo de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  de argônio; gap  $0,5 \text{ mm}$ , temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Gráficos: A - água deionizada; B, C e D - tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos respectivos pH de legenda. .... 62

**Figura 11:** Gráfico de corrente e potência em função da condutividade da solução Os valores de corrente e potência são referente à tensão primária de trabalho de  $200 \text{ V}$ . .... 65

**Figura 12:** Oscilograma do prelúdio da formação do plasma. Formas de onda de tensão em escuro e de corrente em claro. .... 66

**Figura 13:** Formas de onda de tensão (escuro), corrente (claro) e potência (vermelho) para o sistema empregado nas seguintes condições: fluxo de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  de argônio; gap  $0,5 \text{ mm}$ , temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Gráficos: A - água deionizada; B, C e D - tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2 | pH 6 | pH 11, respectivamente. .... 67

**Figura 14:** Perfil de pH e condutividade (**A**) e perfil de produção de íons hidrônios e condutividade (**B**) para água deionizada exposta ao plasma. Condições:  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ; gap =  $0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $t = 60 \text{ min}$ . .... 70

**Figura 15:** Perfil de pH e condutividade para as três soluções tampão usadas. Condições:  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ; gap =  $0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $t = 60 \text{ min}$ ;  $C_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . .... 71

**Figura 16:** Efeito da concentração inicial na cinética de degradação do fenol. (A) plote segundo modelo de primeira ordem para as três concentrações. (B) valores correspondentes de  $k_{\text{obs}}$  em função do  $[\text{Ph}]_0$ . Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ; gap =  $0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ; pH = 2;  $C_{\text{tampão}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . .... 75

**Figura 17:** Efeito do pH na cinética de degradação do fenol. (A) plote segundo modelo de primeira ordem para os três pH. (B) valores correspondentes de  $k_{\text{obs}}$  em função do pH. Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ; gap =  $0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $C_{\text{tampão}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . .... 77

**Figura 18:** Efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  na cinética de degradação do fenol. (A) plote segundo modelo de primeira ordem para as quatro concentrações investigadas. (B) valores correspondentes de  $k_{\text{obs}}$  em função da concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100$

mL;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $\text{gap} = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $C_{\text{ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ..... 79

**Figura 19:** Cinética da oxidação do fenol na presença de íons carbonato. Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $\text{gap} = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 11$ ;  $C_s = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

..... 83

**Figura 20:** Reação de oxirredução entre hidroquinona e p-benzoquinona.

..... 86

**Figura 21:** Concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  de hidroquinona [HQ], catecol [CC] e p-benzoquinona [PBQ] em (A); Concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  de fenol [Ph] em (B). Condições:  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $\text{gap} = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $C_{\text{tampão}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .86



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais reações responsáveis pela produção e terminação de radicais livres no caso das descargas elétricas em fase líquida e suas respectivas constantes de velocidade (k) <sup>1</sup> (Grymonpré, et al., 1999); <sup>2</sup> (Joshi, et al., 1995); <sup>3</sup> (NIST); <sup>4</sup> (Buxton, et al., 1988); <sup>5</sup> (Bielski, et al., 1985). .....	23
<b>Tabela 2:</b> Potencial de oxidação de alguns oxidantes comuns em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (Brisset, et al., 2008) (Malik, et al., 2001). .....	25
<b>Tabela 3:</b> Contaminantes emergentes presentes em águas residuais e superficiais na Europa. <sup>1</sup> (Ternes, 1998); <sup>2</sup> (Depaolini, et al., 2016); <sup>3</sup> (Stumpf, et al., 1996); <sup>4</sup> (Belfroid, et al., 1999); <sup>5</sup> (Michałowicz, 2014); <sup>6</sup> (Basheer, et al., 2004); <sup>7</sup> (Gorgaa, et al., 2013).....	31
<b>Tabela 4:</b> Reações radicalares com o fenol e suas respectivas constantes de velocidade. <sup>a</sup> Determinado por radiólise pulsada. <sup>b</sup> Determinado por cinética competitiva. <sup>1</sup> (NIST); <sup>2</sup> (Buxton, et al., 1988); <sup>3</sup> (Bonin, et al., 2007); <sup>4</sup> (Grymonpré, et al., 1999); <sup>5</sup> (Mvula, et al., 2001); <sup>6</sup> (Dors, et al., 2005). .....	43
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros variados neste estudo. ....	53
<b>Tabela 6 -</b> Curva analítica e coeficientes de determinação para fenol, catecol, p-benzoquinona e hidroquina utilizando HPLC-DAD-FLD. ....	58
<b>Tabela 7:</b> Valores de tensão de ruptura primária, tensão secundária e condutividade para água deionizada e solução tampão de fosfato em diferentes pH. ....	64
<b>Tabela 8:</b> Sumário do pH e condutividade inicial e final após 120 minutos de exposição ao plasma frio para água deionizada e para as três soluções tampão estudadas. ....	72
<b>Tabela 9:</b> Concentração em mol L <sup>-1</sup> de fenol [Ph], hidroquinona [HQ], catecol [CC] e p-benzoquinona [PBQ]; Condições: Q = 0,1 L min <sup>-1</sup> ; V = 100 mL; P = 4 W; gap = 0,5 mm; T = 20 °C; t = 120 min; pH = 2; C <sub>tampão</sub> = 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; C <sub>Ph</sub> = 1,35 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	85





## SUMÁRIO

1	Introdução .....	19
2	Revisão Bibliográfica.....	21
2.1	Plasma Frio.....	21
2.2	Contaminantes Orgânicos.....	29
2.3	Fenol.....	33
2.4	Cinética.....	41
3	Objetivos.....	49
3.1	Objetivo Geral .....	49
3.2	Objetivos Específicos .....	49
4	Procedimento Experimental.....	51
4.1	Materiais e Equipamentos .....	51
4.1.1	Reagentes e Soluções .....	51
4.1.2	Equipamentos.....	51
4.1.3	Reator de Plasma Frio .....	51
4.2	Metodologia.....	53
4.2.1	Caracterização elétrica do sistema .....	54
4.2.2	Espectrofotometria UV-Vis .....	54
4.2.3	Curva de Calibração.....	55
4.2.4	Estudo da estabilidade da solução tampão frente à ação do plasma frio.....	57
4.2.5	Estudos do efeito da variação da concentração inicial de fenol, do pH do meio e da concentração do tampão na velocidade da reação .....	57
4.2.6	Identificação dos subprodutos.....	58
4.2.7	Determinação da constante de velocidade de formação do radical hidroxila .....	59
5	Resultados e Discussão.....	61
5.1	Caracterização elétrica do sistema.....	61
5.2	Perfil de pH e condutividade das soluções tamponantes .....	69

5.3	Cinética de oxidação do fenol .....	75
5.3.1	Efeito da concentração inicial do fenol na cinética da reação.....	75
5.3.2	Efeito do pH na cinética da reação .....	77
5.3.3	Efeito da concentração do tampão (poder tamponante) na cinética da reação.....	79
5.4	Determinação da constante de velocidade de formação do radical hidroxila. ....	81
5.5	Identificação dos produtos formados .....	85
5.5.1	Cromatografia Líquida (HPLC-DAD-FLD) .....	85
6	Considerações finais e Conclusões .....	89
7	Bibliografia.....	91

## 1 Introdução

“A cada 20 segundos uma criança morre como resultado da falta de saneamento básico”; “aproximadamente 3,5 milhões de pessoas morrem todos os anos devido ao fornecimento inadequado de água, saneamento básico e higiene”; “uma a cada nove pessoas no mundo não tem acesso à fonte de água potável e uma a cada três pessoas não tem acesso a saneamento básico”; “80% do esgoto nos países em desenvolvimento são despejados diretamente nos corpos aquáticos sem adequado tratamento”. Esses são alguns *slogans* publicados pela *UN-Water*<sup>\*</sup>.

Dentre as tecnologias de tratamento de águas residuais, o plasma ganhou destaque nos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) por sua capacidade de combinar, sinergicamente, efeitos radiativos e não radiativos. No entanto, embora bem difundido nos países desenvolvidos, o plasma ainda é uma área da fronteira do conhecimento e pouco se sabe sobre como ocorrem as reações químicas ativadas por plasma e qual a força motriz que as rege.

O primeiro parágrafo, por si só, justificaria o presente estudo, entretanto, há que se excogitar em não somente degradar poluentes orgânicos, levando à sua toda mineralização, mas sim em convertê-los a produtos com valor agregado. Aplicar o plasma além da modificação de materiais, empregar suas propriedades peculiares para sínteses. Todavia, ainda se carece de conhecimento das reações químicas produzidas pelo plasma em sistemas mais complexos.

Destarte, o presente estudo destinou-se à obtenção de dados cinéticos da reação do fenol com espécies reativas geradas pelo plasma sob atmosfera de argônio. A escolha do fenol como composto modelo se deve à vasta referência de reações e comportamento na literatura e por ser produto de degradação de outros estudos realizados por este grupo de pesquisa (Crema, 2015) (Benetoli, et al., 2012) (Cadorin, et al., 2015). Já o uso do argônio como gás plasmogênico se deve ao fato de minimizar uma gama de espécies reativas que poderiam ser geradas, favorecendo então as vias reacionais provocadas por radicais hidroxilas e o impacto de elétrons de alta energia oriundos da descarga de plasma frio.

---

<sup>\*</sup> A ONU-Água é o mecanismo de coordenação interagências das Nações Unidas para todas as questões relacionadas com água doce, incluindo saneamento (<http://www.unwater.org/>).



## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Plasma Frio

Embora em épocas remotas o termo plasma frio ainda não havia sido cunhado, tampouco suas propriedades eram conhecidas, a ciência do plasma é um campo muito antigo; com exceção da natureza, a primeira descarga de gás foi criada por Francis Hauksbee em 1705, essencialmente por carregar e descarregar uma esfera evacuada contendo uma pequena quantidade de mercúrio. Entretanto, foi apenas em 1857 que a indústria Siemens criou o primeiro protótipo, um sistema de descarga silenciosa – assim chamada à época e atualmente denominada descarga de barreira dielétrica – utilizado para a produção de ozônio (Mott-Smith, 1971).

Logo em seguida, no ano de 1879 quando, pela primeira vez em laboratório, o estado de gás ionizado foi identificado pelo físico inglês Sir Wiliam Crookes em um experimento com raios catódicos (Fridman, 2008) (Kalia, et al., 2013). Quase meio século depois, Irving Langmuir, um cientista americano, cunhou a palavra plasma para definir o gás ionizado. Presente em mais de 99% do universo, o plasma é considerado o quarto estado da matéria, ocorrendo principalmente no espaço interestrelar difuso (Tendero, et al., 2006) (Fridman, 2008) (Reniers, et al., 2012).

Deste modo, podemos definir genericamente que, o plasma é um gás parcialmente ou totalmente ionizado constituído de partículas leves e partículas pesadas, estas sendo: átomos e moléculas excitados ou não, íons e radicais; e aquelas: elétrons. O plasma é eletricamente condutor devido à presença de espécies portadoras de cargas, porém o equilíbrio entre as cargas assegura, do ponto de vista macroscópico, neutralidade elétrica (Tendero, et al., 2006) (Fridman, 2008).

O plasma frio apresenta valores discrepantes de temperaturas entre seus constituintes, uma vez que os elétrons podem alcançar temperaturas de  $10^4 - 10^5$  K, enquanto que partículas pesadas podem estar à temperatura ambiente; esta peculiaridade lhe confere o poder de produzir reações químicas não usuais (Istadi, et al., 2006) (Liu, et al., 1999) (Zou, et al., 2003), sendo capaz de ativar quimicamente um sistema antes em equilíbrio termodinâmico.

O plasma frio pode ser formado por uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos, ocasionando o aumento do campo elétrico local, onde, sob efeito desse campo, ocorre a ionização do gás, chamada de primeira ionização de Townsend. Isso significa que os elétrons

primários são acelerados, chocando-se com átomos e/ou moléculas do gás em seu percurso, produzindo deste modo espécies iônicas. No entanto, em decorrência à colisão entre elétrons primários e partículas pesadas do gás, geram-se cátions na mesma proporção, esses por sua vez percorrem o caminho contrário aos elétrons e ao chegar ao cátodo ocorre uma segunda avalanche de elétrons, ou seja, a segunda ionização de Townsend (Fridman, 2008).

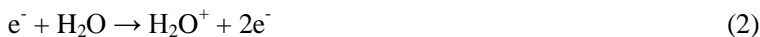
Os elétrons presentes no plasma frio possuem grande energia cinética, devido ao campo elétrico aplicado, deste modo os elétrons se movem em uma velocidade muito superior quando comparados com partículas pesadas, por vezes consideradas estáticas. Por conta disso, os elétrons são apontados como os principais responsáveis nos processos de colisão e excitação (Tendero, et al., 2006). Durante o processo de ionização, estes elétrons dotados de alta energia geram novos elétrons produzindo um efeito cascata de multiplicação de elétrons (Larkin, et al., 2001) (Kogelschatz, 2003) (Bian, et al., 2007).

Assim, sucessivas colisões entre átomos ativos e espécies metaestáveis geram energia suficiente para causar a quebra e formação de novas ligações (Istadi, et al., 2006). Essas colisões que induzem a quebra das moléculas do gás são responsáveis por produzir e manter o plasma frio (Kogelschatz, 2003) (Lieberman, et al., 2005). De acordo com a tensão, corrente e geometria do reator, diferentes tipos de plasma frio podem ser gerados, cada qual com sua particularidade (Liu, et al., 1999). Destacam-se alguns tipos de plasmas produzidos à pressão atmosférica, por exemplo: descarga corona, arco, *glow*, *spark* e barreira dielétrica. (Jiang, et al., 2014).

Além de gerar espécies altamente reativas em estado gasoso, quando a descarga elétrica ocorre em meio aquoso ou em sua interface, o plasma produz espécies primárias radiculares do tipo  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{H}$ ,  $\bullet\text{O}$ ,  $\bullet\text{OH}_2$  e secundárias neutras  $\text{H}_2\text{O}_2$ , capazes de iniciar uma série de reações em cadeia. Essas e outras espécies reativas podem ser favorecidas ou não, dependendo do gás utilizado na formação do plasma, geometria do reator, energia aplicada, entre outros fatores (Locke, et al., 2006).

Quando o plasma toca a superfície da água, ele a aquece localmente, vaporizando-a e tornando a atmosfera do reator úmida. O impacto de elétrons de alta energia com moléculas de água é a via preferencial de formação de radicais hidroxila em fase gasosa, podendo seguir por três mecanismos distintos: (i) o radical é gerado pela dissociação homolítica da água, reação 1, a seguir; (ii) ionização seguida de dissociação Penning, reações 2 e 3, a seguir (Lukes, et al., 2005). (iii)

Outra possível rota de formação de radicais hidroxilas ocorre através da colisão de átomos de argônio excitados com moléculas de água, conforme reação 4 (Hibert, et al., 1999).



Para sistemas de plasma onde a água é o reagente primário, seja em atmosfera úmida ou então em uma descarga gerada em fase aquosa, as suas principais reações estão resumidas na Tabela 1, juntamente com suas constantes de velocidade (Grymonpré, et al., 1999) (Malik, 2010). As velocidades das reações mencionadas na Tabela 1 são função da energia e da densidade de elétrons no meio, da temperatura e pressão do gás, e da natureza do gás utilizado, entre outros (Liu, et al., 1999).

**Tabela 1:** Principais reações responsáveis pela produção e terminação de radicais livres no caso das descargas elétricas em fase líquida e suas respectivas constantes de velocidade (k) <sup>1</sup> (Grymonpré, et al., 1999); <sup>2</sup> (Joshi, et al., 1995); <sup>3</sup> (NIST); <sup>4</sup> (Buxton, et al., 1988); <sup>5</sup> (Bielski, et al., 1985).

Nº	Reação	k / mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Ref.
5	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → 2 H <sub>2</sub> O	3,0 x 10 <sup>10</sup>	[1]
6	H <sub>2</sub> O → •H + •OH	1,7 x 10 <sup>-7</sup> 9,25 x 10 <sup>-10</sup>	[2] [1]
7	2 H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	3,9 x 10 <sup>-6</sup> 1,2 x 10 <sup>-6</sup>	[2] [1]
8	H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + •OH	4,2 x 10 <sup>-7</sup> 2,35 x 10 <sup>-9</sup>	[2] [1]
9	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + •OH → OH <sup>-</sup>	3,01 x 10 <sup>10</sup>	[1;3]
10	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + •HO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,01 x 10 <sup>10</sup>	[3]
11	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → •OH + OH <sup>-</sup>	1,2 x 10 <sup>10</sup>	[1;3]
12	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	3,51 x 10 <sup>9</sup>	[3]
13	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,8 x 10 <sup>10</sup>	[3]
14	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sup>+</sup> → •H	2,31 x 10 <sup>10</sup>	[3]
15	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> O → OH <sup>-</sup> + •H	1,00 x 10 <sup>3</sup>	[3]
16	2 e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + 2 H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	4,99 x 10 <sup>9</sup>	[3]

17	$2 \cdot \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$7,82 \times 10^9$	[1;3]
18	$\cdot \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \cdot \text{HO}_2$	$2,21 \times 10^{10}$	[4]
19	$\cdot \text{H} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2,51 \times 10^{10}$	[3]
		$2,4 \times 10^{10}$	[1]
20	$\cdot \text{H} + \cdot \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2,01 \times 10^{10}$	[3]
		$1,0 \times 10^{10}$	[1]
21	$\cdot \text{H} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2,01 \times 10^{10}$	[3]
22	$\cdot \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot \text{OH}$	$8,44 \times 10^6$	[3]
		$1,0 \times 10^{10}$	[1]
23	$\cdot \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot \text{HO}_2$	$2,11 \times 10^{10}$	[3]
		$1,0 \times 10^{10}$	[1]
24	$\text{OH}^- + \cdot \text{H} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2,21 \times 10^7$	[3]
25	$\cdot \text{OH} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,51 \times 10^9$	[3;4]
		$4,0 \times 10^9$	[1]
26	$\cdot \text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2,01 \times 10^{10}$	[3]
27	$\cdot \text{OH} + \cdot \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,32 \times 10^9$	[3]
		$1,0 \times 10^{10}$	[1]
28	$\cdot \text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,22 \times 10^9$	[3]
29	$\cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,07 \times 10^7$	[3]
		$5,0 \times 10^7$	[1]
30	$\cdot \text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \cdot \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	$7,52 \times 10^7$	[3]
31	$\cdot \text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3,82 \times 10^7$	[3]
32	$\cdot \text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \times 10^{10}$	[3]
33	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$5,01 \times 10^8$	[3]
34	$\text{O}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{OH}^-$	$4,01 \times 10^8$	[3]
35	$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \cdot \text{H} + \text{OH}^-$	$8,02 \times 10^7$	[3]
36	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{OH}^-$	$1,76 \times 10^6$	[3]
37	$2 \cdot \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$8,34 \times 10^5$	[3;5]
		$2,0 \times 10^6$	[1]
38	$\cdot \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,01 \times 10^{-1}$	[3]
39	$\text{O}_2^- + \cdot \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9,72 \times 10^7$	[3]
40	$\cdot \text{HO}_2 + \cdot \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^{-7}$	[5]
41	$\cdot \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$7,52 \times 10^5$	[3]
42	$2 \cdot \text{HO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	$3 \times 10^{-1}$	[5]
43	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,31 \times 10^{-1}$	[3]
44	$\text{O}_2^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,31 \times 10^{-1}$	[3]
45	$\text{H}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \cdot \text{HO}_2$	$5,11 \times 10^{10}$	[3]
46	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$	$3,18 \times 10^{-7}$	[3]
47	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^{10}$	[3]
48	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,13 \times 10^6$	[3]



49	$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2,01 \times 10^{10}$	[3]
50	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^{11}$	[3]
51	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2,54 \times 10^{-5}$	[3]
52	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^-$	$3,0 \times 10^9$	[3]
53	$\text{O}^- + \text{O}_3^- \rightarrow 2 \text{O}_2^-$	$7,0 \times 10^9$	[3]
54	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \times 10^6$	[3]
55	$\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,9 \times 10^5$	[3]
56	$\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$	$3,0 \times 10^2$	[3]
57	$\text{H}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \bullet\text{H} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^5$	[3]
58	$\text{O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$	$1,0 \times 10^{10}$	[3]
59	$\text{HO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^{10}$	[3]

Mesmo sendo possíveis, nem todas as reações mencionadas na tabela anterior ocorrem durante um processo, além disso, dentre elas, algumas são mais favorecidas do que outras. A maioria das espécies formadas numa descarga de plasma frio está entre os agentes oxidantes mais fortes (Malik, et al., 2001), deste modo, a Tabela 2 traz o potencial de oxidação de alguns oxidantes comuns, dos quais as espécies destacadas em negrito são formadas no presente sistema de trabalho. A formação dessas espécies oxidantes em meio aquoso é objeto de estudo para a remoção de poluentes orgânicos por Processo Oxidativo Avançado –POA (Pawlat, et al., 2005).

**Tabela 2:** Potencial de oxidação de alguns oxidantes comuns em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (Brisset, et al., 2008) (Malik, et al., 2001).

Espécie	Potencial de oxidação (V)
$\text{F}_2$	3,03
<b><math>\bullet\text{OH}</math></b>	<b>2,80</b>
$\text{ONOO}^-$	2,44
<b><math>\bullet\text{O}</math></b>	<b>2,42</b>
$\text{O}_3$	2,07
$\text{ONO}_2\text{H}$	2,05
<b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	<b>1,78</b>
$\text{O}_2\text{H}\bullet$	1,70
$\text{HClO}$	1,63
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23
$\text{NO}_2$	1,05
$\text{NO}_3^-$	0,94

São essas espécies altamente reativas que conferem inúmeras aplicações para o plasma frio, entre elas estão: a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, reforma de combustíveis, modificação de superfícies, entre outros. Entretanto, a escolha do gás plasmogênico é de vital importância para a aplicação final e, em muitos destes casos, opta-se por gases moleculares do tipo:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , ou misturas gasosas para formação de plasma (Brisset, et al., 2008) (Cadorin, et al., 2015) (Lukes, et al., 2014). No entanto, devido à grande reatividade das espécies geradas e a baixa seletividade das reações provocadas pelo plasma, a química do processo se torna bastante complicada, principalmente quando a descarga elétrica ocorre na superfície da água, onde ocorrem inúmeras reações entre as espécies (Grymonpré, et al., 1999) (Malik, et al., 2001).

O plasma frio é empregado como um Processo Oxidativo Avançado – AOPs – do tipo combinado, pois de forma sinérgica produz efeitos radiativos e não radiativos, aumentando a formação de radicais  $\bullet OH$  e consequentemente deixando o meio mais reativo. Visto que não é necessário aditivo no meio reacional, estes processos são considerados como tecnologia verde. (Liu, et al., 2013) (Cai, et al., 2011) (Benetoli, et al., 2012).

Ainda neste cenário de Processo Oxidativo Avançado, pesquisas foram e continuam sendo extensivamente feitas com o uso de plasma frio e catalisadores heterogêneos. A reação do corante azul de metileno em plasma de oxigênio apresentou 90% de degradação em menos de nove minutos na presença de pirita ( $FeS_2$ ), no entanto, sem a presença do catalisador a reação levou cerca de 30 min para alcançar os mesmos 90% de degradação (Benetoli, et al., 2012). Já o óxido de titânio, bem conhecido da área de fotocatalise, tem chamado atenção da comunidade científica de plasma, embora ainda não haja consenso sobre o efeito sinérgico quando misturadas as técnicas. Estudos usando um reator de plasma pulsado de descarga *streamer* corona combinado com uma malha de  $TiO_2$ , aplicado à purificação de ar, usando corante índigo carmin como modelo, mostrou que plasma não ativou a superfície do catalisador, sugerindo uma interação entre ozônio e  $TiO_2$  (MIZUNO, 2007).

Por outro lado, foi sugerido a ativação da superfície do  $TiO_2$  por plasma de argônio num estudo de degradação de CFCs (Ogata, et al., 2004). O fotocatalisador de  $TiO_2$  tem uma banda proibida típica de 3,2 eV; portanto, os elétrons do plasma com energias de ~3-4 eV podem excitar elétrons para a banda de condução criando buracos de uma maneira semelhante àqueles produzidos por lâmpadas UV. O mesmo

mecanismo foi também recentemente sugerido para o fotocatalisador BaTiO<sub>3</sub> (Mei, et al., 2015). Neste caso, a energia dos fótons de no mínimo 3,2 eV, é necessária para excitar um elétron do TiO<sub>2</sub> anatase da banda de valência para a banda de condução. Por outro lado, a intensidade de luz UV a partir do plasma pode não ser suficientemente alta. Na verdade, a dose de UV típica nos processos fotocatalíticos são da ordem de várias mW / cm<sup>2</sup>, enquanto que em típico plasma de ar é da ordem de μW / cm<sup>2</sup> (Neyts, et al., 2015).

Como visto, a aplicabilidade do plasma é ampla e diverge-se constantemente em diferentes áreas como: reforma de gases, tratamento de efluentes, síntese de materiais, modificação de superfícies, catálises, entre outros.



## 2.2 Contaminantes Orgânicos

Os avanços nos tratamentos de saúde estão relacionados ao aumento do uso e desenvolvimento de novos fármacos. Como consequência trágica aos avanços medicinais, potenciais riscos ao meio ambiente foram relatados pela comunidade científica, culminando em constantes atualizações da lista de poluentes emergentes (Wang, et al., 2016) (Jianlong, et al., 2016). No entanto, fármacos não são a única fonte de contaminantes emergentes. Os ftalatos e bisfenóis, empregados como agentes plastificantes e que não estão ligados covalentemente à matriz polimérica, facilitando sua liberação para o ambiente externo, formam parte da lista de poluentes emergentes. Nesta lista também aparecem os parabenos, outra classe de contaminantes emergentes presentes em cosméticos, bebidas, alimentos entre outros (Careghini, et al., 2015) (Giulivo, et al., 2016).

Muitos desses poluentes emergentes são também desreguladores endócrinos, causando efeitos adversos na saúde, pois atuam por diversos mecanismos fisiológicos, podendo substituir, bloquear ou alterar a quantidade original do hormônio, causando um desbalanço das funções endócrinas (Guimarães). São atribuídos a esses desreguladores endócrinos inúmeros malefícios, como modificações histopatológicas nos órgãos reprodutivos, redução do corpo lúteo e aborto espontâneo, quando exposto *in-utero* ou no pré-natal (Giulivo, et al., 2016).

Os efeitos adversos estão mais presentes em uma classe de pessoas susceptíveis, como as mulheres grávidas e crianças. A exposição à ftalatos está correlacionada com a redução da distancia anogenital e/ou desenvolvimento de hipopadia em meninos recém-nascidos. A presença de parabenos em amostras de tecidos mamários apresenta estreita relação entre o desenvolvimento de câncer de mama e à exposição.

Há também evidências de que o bisfenol, ftalatos e parabenos podem aumentar o desenvolvimento e promoção de endometriose e síndrome do ovário policístico. Recentemente, levantou-se a hipótese de que esses desreguladores endócrinos são também obesogênicos, sugerindo o desenvolvimento de distúrbios metabólicos em seres humanos, incluindo a obesidade, resistência à insulina, diabetes do tipo 2, a lesão hepática, dislipidemia e doenças cardiovasculares (Giulivo, et al., 2016). Mesmo em baixas concentrações esses contaminantes são suficientes para desequilibrar o ecossistema. Pesquisadores suecos relacionaram a mudança de comportamento de peixes da espécie *Perca fluviatilis* com a presença de benzodiazepinas na concentração de apenas

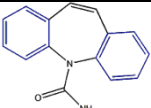
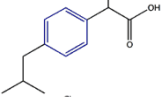
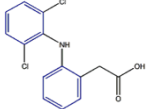
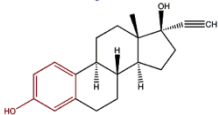
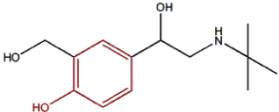
1,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Brodin, et al., 2013). A Tabela 3 relaciona alguns contaminantes emergentes e suas estruturas quantificados em efluentes de estação de tratamento de água e águas superficiais.

Geralmente esses contaminantes não são completamente removidos nos convencionais tratamentos de água, recorrendo assim, às técnicas de AOPs (Ternes, et al., 2002) (Stackelberg, et al., 2004). No entanto, os radicais gerados nos processos oxidativos avançados são muito reativos, com elevados potenciais de oxidação, capazes de degradar grande parte dos poluentes orgânicos, porém com baixa seletividade (Pillar, et al., 2014) (Cadorin, et al., 2015).

Estudos de degradação de corantes orgânicos por plasma frio mostram rotas de degradação distintas, sendo duas as vias mais prováveis: reações de hidroxilação e por impacto de elétron de alta energia (Benetoli, et al., 2012). Frequentemente, a degradação de moléculas orgânicas mais complexas passará por compostos fenólicos simples até sua total mineralização. No estudo de degradação do carbofurano por plasma de descarga pulsada, antes da abertura do anel, identificou-se como produto da degradação o catecol (Singh, et al., 2016).

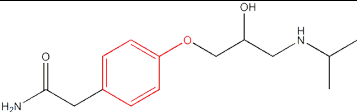
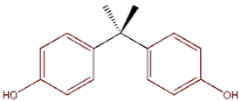
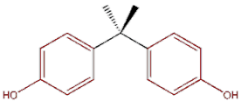
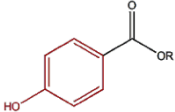
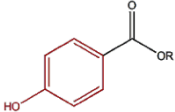
Para degradação por plasma de nitrogênio do corante vermelho de fenol obtém-se: 4-hidroxibenzaldeído, ácido 3,4,5-trihidroxibenzosulfônico dentre outros (Crema, 2015). Já para o corante alaranjado de metila, um dos caminhos de degradação por plasma frio de argônio ou oxigênio leva a formação do ácido 4-hidroxibenzosulfônico (Cadorin, 2012). Destarte, é de fundamental importância a compreensão dos papéis e contribuições relativas das espécies reativas na degradação de compostos orgânicos, sendo uma peça chave na otimização dos processos industriais.

**Tabela 3:** Contaminantes emergentes presentes em águas residuais e superficiais na Europa. <sup>1</sup> (Ternes, 1998); <sup>2</sup> (Depaolini, et al., 2016); <sup>3</sup> (Stumpf, et al., 1996); <sup>4</sup> (Belfroid, et al., 1999); <sup>5</sup> (Michałowicz, 2014); <sup>6</sup> (Basheer, et al., 2004); <sup>7</sup> (Gorgaa, et al., 2013)

Contaminante	c / g L <sup>-1</sup>	Local <sup>†</sup>	País <sup>‡</sup>	Estrutura	Ref.
Carbamazepina	6,3 x 10 <sup>-6</sup>	eflu.	DEU		[1]
	0,2 x 10 <sup>-6</sup>	eflu.	ITA		[2]
Ibuprofeno	3,4 x 10 <sup>-6</sup>	eflu.	DEU		[1]
Diclofenaco	2,1 x 10 <sup>-6</sup>	eflu.	DEU		[1]
17α- etinilestradiol	62 x 10 <sup>-9</sup>	ág. sup.	DEU		[3]
	47 x 10 <sup>-9</sup>	ág. sup.	NLD		[4]
Salbutamol	50 x 10 <sup>-9</sup>	eflu.	ITA		[2]

<sup>†</sup> Abreviações dos locais: eflu – Efluente; ág. sup. – Águas Superficiais.

<sup>‡</sup> Abreviação dos países segundo norma ISO 3166-1: DEU – Alemanha; ITA: Itália; NLD – Países Baixos; JPN – Japão; SGP – Singapura; ESP – Espanha.

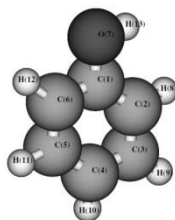
Atenolol	$0,2 \times 10^{-6}$	eflu.	ITA		[2]
Bisfenol-A	$0,74 \times 10^{-3}$	ág. sup.	JPN		[5]
	$0,40 \times 10^{-6}$	ág. sup.	SGP		[6]
Parabenos	$40 \times 10^{-9}$	ág. sup.	ESP		[7]
	$1,9 \times 10^{-3}$	eflu.	ESP		[7]



## 2.3 Fenol

Fenol mostrado na Figura 1, é a molécula base de uma série homóloga de compostos que contêm um grupo hidroxila ligado diretamente ao anel aromático. O fenol, pertence à família dos álcoois, devido à presença do grupo OH, e é de fato o membro aromático mais simples desta família.

**Figura 1:** Fórmula química do fenol:  $C_6H_5OH$ ; número de registro CAS: 108-95-2.\*



### Propriedades físico-químicas do fenol.\*

- **Massa molar:**  $94,11 \text{ g mol}^{-1}$ .
- **Acidez:**  $pK_a$  ( $H_2O$ ) = 9,94 (embora varie em diferentes fontes de 9,89 – 9,95).
- **Ponto de fusão:**  $40,91 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Primeira energia de ionização ( $IE_a$ ):** 8,47 eV (experimental);  $8,49 \pm 0,02 \text{ eV}$  (teórico).
- **Energia livre de solvatação:**  $-27,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-27,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (experimental).  $-17,3$ ;  $-20,2$ ;  $-16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (teórico).
- **Energia de dissociação de ligação  $ArO-H$  ( $O-H$ ):**  $362 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $363,2 \pm 9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $353 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $376 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $369,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $377 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$  (experimental);  $377,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (teórico).  **$Ar-OH$  ( $C-O$ ):**  $463,6 \pm 4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  **$C_6H_6$  ( $C-C$ ):**  $446 \pm 4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  **$C_6H_6$  ( $C-H$ ):**  $475 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

---

\* Figura 1 retirada do livro *The Chemistry of Phenols* - (Rappoport, 2003).

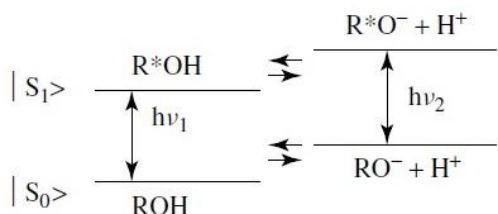
\* Propriedades físico-químicas retiradas do livro *The Chemistry of Phenols* - (Rappoport, 2003) (Barckholtz, 1998) (Luo, 2007) (Blanksby, et al., 2003)

Embora algumas evidências indiretas apontavam para uma configuração planar, a configuração de equilíbrio do fenol permaneceu incerta até 1938, quando os primeiros dados de raio-X foram publicados para diversos compostos fenólicos. Deste modo, foi sugerido que a ligação C–O fosse de 1,36 Å, cerca de 0,01 Å menor do que a ligação C–O de álcoois alifáticos e isso se deve por conta da hibridização  $sp^2$  do átomo de carbono, resultando na diminuição do seu raio efetivo. É esse aumento no caráter da ligação dupla que favorece uma configuração de equilíbrio planar quando no seu estado eletrônico fundamental (Pedersen, et al., 1968) (Portalone, et al., 1992 ).

O grupo hidroxila do fenol determina a sua acidez ao passo que o anel de benzeno caracteriza a sua basicidade. A química dos fenóis tem atraído interesse contínuo, pois fenóis devem a sua atividade à sua capacidade de sequestrar os radicais de hidrogênio ou de transferência de elétrons em processos muito mais rápidos do que os ataques dos radicais sobre um substrato orgânico (Patai, 1966).

O fenol se torna mais ácido quando eletronicamente excitado. Tal propriedade é descrita como fotoacidez, presente geralmente em moléculas aromáticas. Fotoácidos são ácidos de Brønsted-Lowry, assim sua acidez no estado excitado pode ser descrita por reações de transferência de prótons (Brønsted, 1928). A Figura 2 mostra esquematicamente a representação dos níveis de energia de um fotoácido.

**Figura 2:** Representação esquemática do diagrama de Föster para um fotoácido genérico  $RO^*H$  e sua base conjugada  $R^*O^-$ .  $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^* = N h \Delta \nu / [ \ln (10) R T ]$ , onde  $N$  é a constante de Avogadro,  $h$  é a constante de Planck,  $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_2$ ,  $\nu_1$  refere-se a transição 0-0 ácida e  $\nu_2$  a transição do ânion;  $|S_1\rangle$  é o primeiro estado excitado singlete e  $|S_0\rangle$  é o estado fundamental singlete.\*

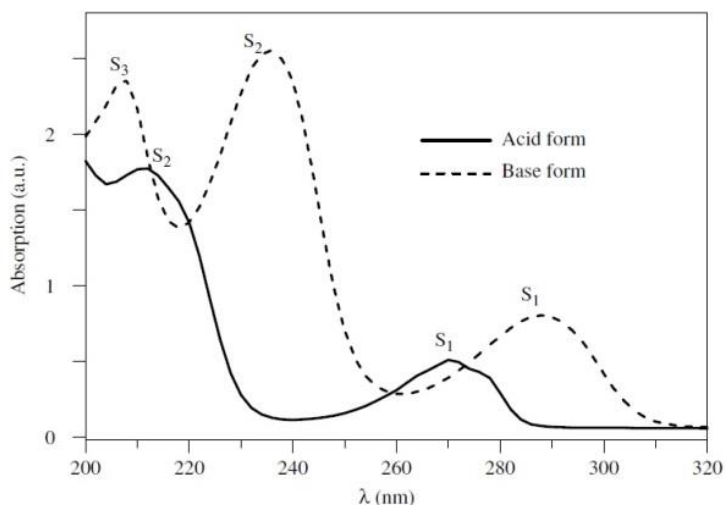


\* Figuras retiradas do livro *The Chemistry of Phenols* - (Rappoport, 2003).

A propriedade de fotoacidez é descrita em termos da constante de dissociação da molécula no estado excitado,  $K_a^*$ . A fotoacidez pode ser sucintamente definida como uma propriedade da molécula que se torna um ácido mais forte no estado excitado quando comparada com sua acidez no estado fundamental, ou seja, quando o  $pK_a^* < pK_a$ . Para o presente caso, os valores de  $pK_a$  e  $pK_a^*$  do fenol foram estimados em 9,82 e 4, respectivamente (von Förster, 1950) (von Förster, 1950).

O efeito desta propriedade é mais bem entendido quando analisamos o espectro de absorção UV-Vis do fenol e fenolato em água, como mostra a Figura 3

**Figura 3:** Espectros de absorção de fenol (—) e íon fenolato (- - -) em água, pH = 6,0 e 12, respectivamente.\*



Com relação ao fenolato, as transições  $S_2$  e  $S_3$  são permitidas e chamadas de bandas primárias, embora a transição  $S_3$  não seja notada, pois absorções nesse comprimento de onda estão na região do ultravioleta de vácuo do espectro. A transição  $S_2$  é observada em 235 nm e possui um coeficiente de extinção molar de  $9400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Wehry, et al., 1965) (Mikami, 1995) ao passo que a transição  $S_1$  é proibida, porém constatada em 287 nm com um coeficiente de extinção

\* Figuras retiradas do livro *The Chemistry of Phenols* - (Rappoport, 2003).

molar de  $2600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Nota-se que as transições eletrônicas do fenolato sofrem efeito batocrômico e hipercrômico em relação ao fenol, isso ocorre devido a maior disponibilidade de elétrons do oxigênio para transição do tipo  $n \rightarrow \pi$  e  $n \rightarrow \pi^*$  (Pretsch, et al., 1989).

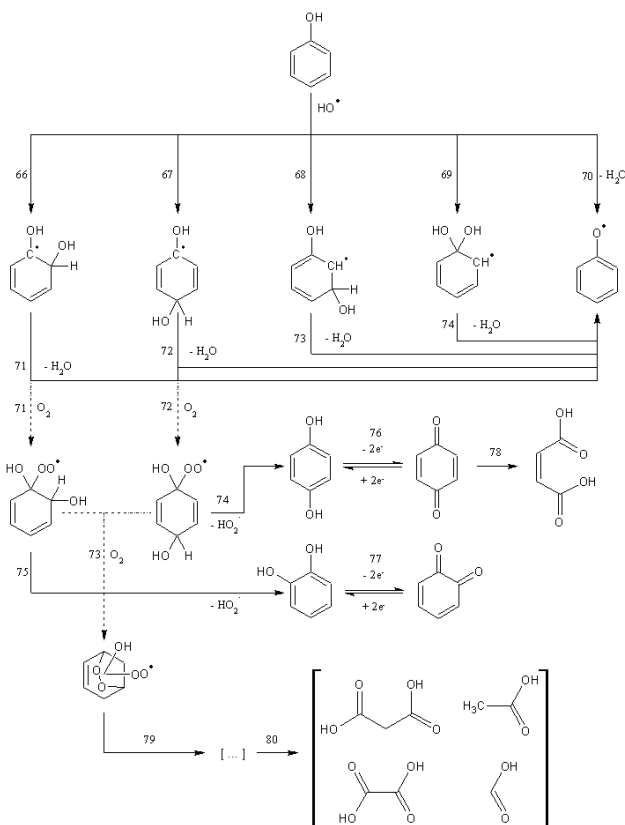
Embora as reações do plasma com o fenol não sejam bem elucidadas, por conta das inúmeras espécies formadas e diversos mecanismos possíveis, as reações com os mesmos radicais geradas pelo plasma foram estudadas por diferentes técnicas, como a fotólise e radiólise (Buxton, et al., 1988) (Mvula, et al., 2001) (Buxton, et al., 1988).

A oxidação de fenóis pode ocorrer por abstração do átomo de hidrogênio do grupo OH fenólico ou por transferência de elétrons de um aceitador de elétrons com uma afinidade suficientemente elevada. O primeiro processo é termodinamicamente viável quando a energia de dissociação da ligação ArO-H (2,6 - 3,7 eV) é menor do que para a energia de dissociação do radical formado pela abstração do próton A-H•. A facilidade de oxidação do ânion fenolato é consideravelmente maior do que o ácido conjugado. Para reações de radicais orgânicos como  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  com fenóis *para*-substituídos observou-se grande efeito isotópico cinético, ou seja,  $k_H / k_D = 3 - 5$ , indicando que no estado de transição a ligação O-H é quebrada pela abstração do hidrogênio, levando à formação do produto radicalar fenoxil.

Também se observou que esta reação está sujeita ao efeito do substituinte no sistema aromático, pois a constante de velocidade aumentou em função do aumento do poder doador do substituinte, sugerindo que há separação de cargas no estado de transição, sendo o anel aromático parcialmente positivo e o radical t-butoxil parcialmente negativo, indicando que a reação prossegue por transferência de elétrons (Wojnárovits, et al., 2013). No entanto, para reações radiculares em soluções aquosas de fenol, a principal espécie oxidante é o radical hidroxila, que reage por adição ao fenol – obtendo os radicais isômeros OH-aduto dihidroxíciclohexadienil – para posterior desidratação, catalisada por ácido/base ou não, levando à formação do radical fenoxil.

A Figura 4 mostra esquematicamente as reações de formação dos radicais OH-aduto levando ao radical fenoxil, pela perda da água, e a formação de produtos neutros. Ainda que a formação de radicais fenoxil seja termodinamicamente favorável, a reação do radical hidroxila com fenol leva principalmente a formação de quatro isômeros radiculares, dihidroxíciclohexadienil (OH-aduto) (Lundqvist, et al., 2000).

**Figura 4:** Esquema de formação dos radicais OH-aduto e produtos neutros. Ataque nucleofílico do radical  $\bullet\text{OH}$  ao anel aromático formando o radical dihidroxíciclohexadienil (reações 66 – 69); abstração direta do hidrogênio fenólico pelo radical  $\bullet\text{OH}$  formando radical fenoxil e água (reação 70); desidratação do radical dihidroxíciclohexadienil, levando a formação do radical fenoxil (reações 71 – 74); formação do radical dihidroxíciclohexadienilperoxil pela adição do  $\text{O}_2$  (reações 71 – 72); formação do dioxabíciclo pela adição de  $\text{O}_2$  (reação 73); formação da hidroquinona e catecol pela saída do radical hidroperoxil (reações 74–75); equilíbrio redox hidroquinona/p-benzoquinona e catecol/o-benzoquinona, respectivamente, (reações 76 – 77); formação do ácido maléico (reação 78); produtos não relacionados (reação 79) e formação de ácidos orgânicos de cadeia pequena (reação 80).\*

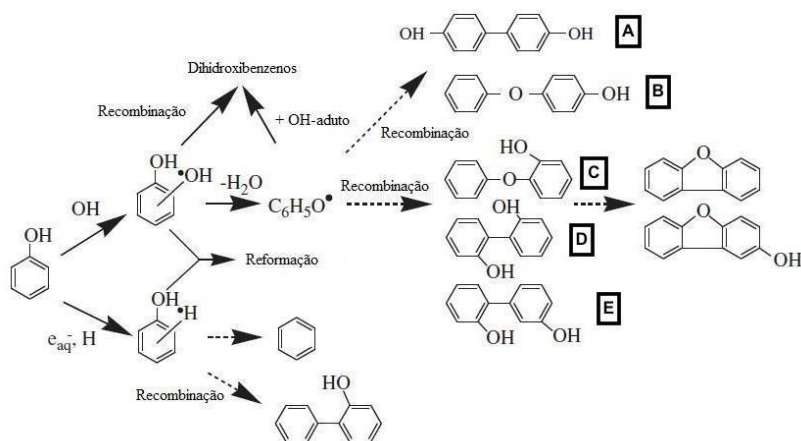


\* Figura criada pelo autor com base nos artigos: (Mvula, et al., 2001); (Lundqvist, et al., 2000); (Raghavan, et al., 1980); (Zhang, et al., 2009); (Kozmér, et al., 2016)

O ataque eletrofílico do radical hidroxila é apontado como a principal rota de oxidação do fenol, sendo adicionado preferencialmente na posição: *orto*- [reação (66, Fig. 4), 48%] e *para*- [reação (67, Fig. 4), 36%]. Uma vez que o grupo OH ligado ao anel aromático é um substituinte doador de elétrons e *orto*- *para*- orientador, a adição na posição *meta*- [reação (68, Fig. 4)] é de apenas 8%. A adição na posição *ipso*- [reação (69, Fig. 4)] é insignificante, pois o *ipso*-OH-aduto é rapidamente desidratado à radical fenoxil [reação (74, Fig. 4)], sendo, portanto, indistinguível a reação de formação do *ipso*-OH-aduto e a reação direta de abstração do próton pelo radical OH [reação (70, Fig. 4)] (Raghavan, et al., 1980).

A reação de desidratação direta do fenol ou a partir do radical dihidroxibenzênico é irreversível, de modo que uma vez gerado o radical fenoxil, estes reagem uns com outros, principalmente, por acoplamento (ou de dimerização) formando vários dímeros por diferentes combinações dos radicais (Mvula, et al., 2001). Uma vez que a carga eletrônica do radical fenoxil é estabilizada por ressonância sobre o átomo de oxigênio e nos átomos de carbonos *orto* e *para*, os dímeros formados resultam da formação da ligação O-C e C-C, já os dímeros O-O por serem menos estáveis, quase sempre não são detectados. A Figura 5 esquematiza a formação de dímeros por radiólise em altas temperaturas, 300 °C.

**Figura 5:** Esquema reacional da dimerização do fenol por radiólise em solução aquosa sob temperaturas de 300 °C. (Miyazaki, et al., 2006).



Fonte: Adaptado de Miyazaki, et al., 2006..

Os produtos de dimerização de radicais fenoxil em soluções aquosas são 80% de dímeros com ligação C-C, 10% de produtos de dimerização C-O e 10% não foram identificados, incluindo possivelmente alguns produtos peróxido. O grupo principal de produtos que inclui: 2,2'-dihidroxibifenil (D), 2,4'-dihidroxibifenil (E) e 4,4'-dihidroxibifenil (A), ocorre na proporção de 0,7 : 1,7 : 1,0. O segundo grupo inclui tanto 2- fenoxifenol (C) e 4-fenoxifenol (B), Figura 5. A abundância relativa dos diversos produtos corresponde às populações de spin em relação ao oxigênio e os vários átomos de carbono (Miyazaki, et al., 2006). Visto que o radical fenoxil é estabilizado por ressonância, a proporção de sua recombinação coincide com a reatividade dos seus átomos constituintes, já que o spin estará localizado preferencialmente nas posições *orto*- e *para*- (Rappoport, 2003).





## 2.4 Cinética

As reações [(1) – (4)] são iniciadas pelo plasma, e, portanto, a geração das espécies primárias é diretamente afetada pelas características da descarga elétrica formadora do plasma. Sabendo que a concentração de água permanece aproximadamente constante, assume-se que estas reações sejam de ordem zero (Grymonpré, et al., 1999) (Mvula, et al., 2001). Deste modo, podemos descrever a formação das espécies geradas na reação de dissociação da água pelo plasma como:



$$\frac{d[\text{OH}\bullet]}{dt} = k_{\bullet\text{OH}} \quad (\text{I})$$

$$\frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = k_{\bullet\text{H}} \quad (\text{II})$$

No entanto, a reação do radical hidroxila com o fenol [reação (66)] pode ser descrita independentemente do produto formado, como:



Essa reação é de primeira ordem para ambos os reagentes e de segunda ordem geral. Pode-se, então, escrever a taxa de consumo de fenol como:

$$-\frac{d[\text{Ph}]}{dt} = k_{\text{OH}|\text{Ph}}[\bullet\text{OH}][\text{Ph}] \quad (\text{III})$$

Onde,  $k_{\text{OH}|\text{Ph}}$  é a constante de segunda ordem da reação. Assumindo a aproximação do estado estacionário para o radical hidroxila – ou seja, que sua concentração não varia significativamente no curso da reação e que sua concentração é muito menor do que a concentração do fenol,  $[\bullet\text{OH}] \ll [\text{Ph}]$  – a equação (III) pode ser reescrita em termos de uma cinética de pseudo-primeira ordem, tal como:

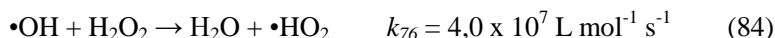
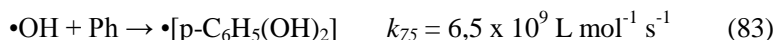
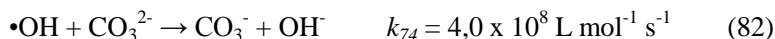
$$-\frac{d[\text{Ph}]}{dt} = k[\text{Ph}] \quad (\text{IV})$$

Onde  $k$  é a constante de pseudo-primeira ordem da reação e exprime o produto entre a constante de segunda ordem e a concentração do radical hidroxila,  $k = k_{OH/Ph} [\bullet OH]$ . A integração da equação (IV) em função do tempo leva à:

$$\ln \frac{[Ph]_t}{[Ph]_0} = -k t \quad (V)$$

Na qual  $[Ph]_0$  é a concentração inicial de fenol;  $[Ph]_t$ , a concentração do fenol num tempo  $t$  qualquer;  $k$ , a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada e  $t$ , o tempo de tratamento. O plote da equação (V) fornece um gráfico linear e decrescente no quarto quadrante do plano cartesiano.

Cinéticas de radical hidroxila em solução aquosa têm sido estudadas por muito tempo através de diferentes métodos, principalmente radiólise pulsada e fotólise (Buxton, et al., 1988) (Grymonpré, et al., 1999) (Mvula, et al., 2001). O uso dos dados cinéticos auxilia a filtrar as reações proeminentes dentre inumeráveis outras, paralelas e competitivas, que ocorrem na solução aquosa na presença de outros compostos. Por exemplo: uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de carbonato,  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de fenol e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio reagindo com o radical hidroxila, assim temos:



A extensão da reação é proporcional ao produto da constante de velocidade pela concentração para as respectivas reações, assim temos uma proporção que segue:

$$\begin{aligned} &\bullet OH + CO_3^{2-} : \bullet OH + Ph : \bullet OH + H_2O_2 \\ &k_{74} [CO_3^{2-}] : k_{75} [Ph] : k_{76} [H_2O_2] \\ &10\ 000 : 200 : 1 \end{aligned}$$

Ou seja, das três reações possíveis entre o radical hidroxila e solutos da solução aquosa, cerca de 98% dos radicais reagem com o

carbonato, de modo que as reações com fenol e peróxido de hidrogênio podem ser ignoradas. Neste caso, o íon carbonato atua como um sequestrador de radical hidroxila no sistema, condição interessante para medição de constante de velocidade em cinéticas de reações competitivas.

No entanto quando se fala na degradação de fenol por radicais gerados em soluções aquosas, logo se imagina que ocorrerão sucessivas hidroxilações no sistema aromático, entretanto o ataque do radical hidroxila ao anel aromático leva a formação de intermediários isômeros OH-aduto, como mostrado na Figura 4. Esses intermediários são precursores para formação de radical fenoxil e outros produtos de oxidação do fenol, como elencados na Tabela 4, com suas respectivas constantes de velocidade de segunda ordem (Lukes, et al., 2014) (Banaschik, et al., 2015) (Kozmér, et al., 2016).

**Tabela 4:** Reações radicalares com o fenol e suas respectivas constantes de velocidade. <sup>a</sup> Determinado por radiólise pulsada. <sup>b</sup> Determinado por cinética competitiva. <sup>1</sup> (NIST); <sup>2</sup> (Buxton, et al., 1988); <sup>3</sup> (Bonin, et al., 2007); <sup>4</sup> (Grymonpré, et al., 1999); <sup>5</sup> (Mvula, et al., 2001); <sup>6</sup> (Dors, et al., 2005).

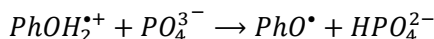
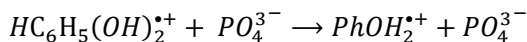
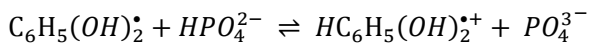
Nº	Reações	$k / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Ref.
<b>Formação de radical OH-aduto</b>			
85	$\text{PhOH} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{produtos}$	$3,0 \times 10^7$	[1]
86	$\text{PhOH} + \bullet\text{H} \rightarrow \bullet[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{H}]$	$1,7 \times 10^9$	[1;2]
87	$\text{PhOH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2]$	$8,4 \times 10^9$	[3]
88	$\text{PhOH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet[\text{o-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2]$	$8,0 \times 10^9$	[4]
89	$\text{PhOH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet[\text{m-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2]$	$1,0 \times 10^9$	[4]
90	$\text{PhOH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet[\text{p-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2]$	$6,5 \times 10^9$	[4]
<b>Desidratação do radical OH-aduto</b>			
91	$\bullet[\text{p-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{PhO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	[5]
92	$\bullet[\text{p-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{PhO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{HPO}_4^{2-}$ -catal.)	$5,8 \times 10^7$	[5]
93	$\bullet[\text{p-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{PhO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{H}^+$ -catal.)	$1,7 \times 10^{9a}$ $1,0 \times 10^{9b}$	[5]
94	$\bullet[\text{o-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{PhO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{H}^+$ -catal.)	$1,1 \times 10^{8a}$ $2,1 \times 10^{8b}$	[5]
<b>Formação de fenóis polihidroxilados</b>			
95	$2 \bullet[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 +$ $\text{PhOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^8 \text{ (2k)}$	[5]
96	$2 \bullet[\text{o-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ $+ \text{PhOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \times 10^8$	[6]

97	$2 \bullet[\text{m-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{PhOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^8$	[6]
98	$2 \bullet[\text{p-C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] \rightarrow \text{p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{PhOH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^9$	[6]
99	$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow 1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{p-C}_6\text{H}_4(\text{O})_2$	$1,1 \times 10^{10}$	[1]
100	$\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow 1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{p-C}_6\text{H}_4(\text{O})_2$	$1,2 \times 10^{10}$	[1]
101	$\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow 1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{p-C}_6\text{H}_4(\text{O})_2$	$5,2 \times 10^9$	[1]
<i>Formação de OH-peroxil-aduto</i>			
102	$\bullet[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2] + \text{O}_2 \rightarrow \bullet[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OO})]$	$1,2 \times 10^9$	[5]
103	$\bullet[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OO})] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + \bullet\text{HO}_2$	$1,3 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1}$	[5]

A velocidade de desidratação do radical OH-aduto do fenol em pH neutro foi determinada segundo modelo de primeira ordem, tendo a constante de velocidade o valor de  $1,8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  [ reação (91), Tabela 4]. Entretanto, estudos mostram que os radicais OH-aduto sofrem, espontaneamente, catalises ácidas e básicas, eliminando água para dar origem ao radical fenoxil estabilizado por ressonância [reação (71) – (74), Figura 4] (Land, et al., 1967) (Roder, et al., 1999). A velocidade da reação de desidratação difere para cada isômero do radical OH-aduto, como mostrado acima.

Estudos cinéticos monitorando a formação de radical fenoxil em função do pH da solução, mostraram que desidratação catalisada por ácido do OH-aduto ocorre por duas vias paralelas, uma componente rápida e outra componente lenta, ambas com aproximadamente iguais contribuições, sendo atribuída o processo rápido ao isômero *p*-OH-aduto levando à formação de hidroquinona e o processo lento ao isômero *o*-OH-aduto, culminando na formação do catecol (Raghavan, et al., 1980) (Land, et al., 1967). Atribuiu-se, também, efeito catalítico em meio básico, usando tampão de fosfato, obtendo constantes de velocidade, segundo modelo de primeira ordem, no valor de aproximadamente  $1,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  em pH 8,6 e  $1,05 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  em pH  $\approx 11$ .

No entanto, verificou-se que o efeito catalítico provinha da presença da espécie tamponante  $\text{HPO}_4^{2-}$  e não do íon hidróxido,  $\text{OH}^-$ . Isso leva à hipótese de que a catálise ácida e básica em que o radical  $\text{OH}$ -aduto do fenol sofre na reação de desidratação seria, na realidade, uma catálise ácida específica, onde ocorre um pré-equilíbrio que antecede a etapa determinante e depende exclusivamente da concentração de íons hidrônios e não da concentração de outros ácido presentes no meio reacional. Assim, temos que:



A equação de equilíbrio para a suposta reação pode ser escrita na forma:

$$K_{eq} = \frac{[\text{HC}_6\text{H}_5(\text{OH})_2^{\bullet+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_{a\text{HPO}_4^{2-}}}{K_{a\text{HC}_6\text{H}_5(\text{OH})_2^{\bullet+}}} \quad (\text{VI})$$

Rearranjando a equação (VI) temos:

$$[\text{HC}_6\text{H}_5(\text{OH})_2^{\bullet+}] = \frac{K_{eq}[\text{HPO}_4^{2-}][\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \quad (\text{VII})$$

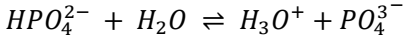
A velocidade da reação é descrita como:

$$\frac{d[\text{PhO}^{\bullet}]}{dt} = k[\text{HC}_6\text{H}_5(\text{OH})_2^{\bullet+}] \quad (\text{VIII})$$

Substituindo a equação (VII) na equação (VIII), leva à:

$$\frac{d[\text{PhO}^{\bullet}]}{dt} = \frac{kK_{eq}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \quad (\text{IX})$$

Considerando o equilíbrio de dissociação do  $\text{HPO}_4^{2-}$



A constante de dissociação do ácido  $HPO_4^{2-}$  é descrita como:

$$K_{aHPO_4^{2-}} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Portanto:

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{aHPO_4^{2-}}} \quad (X)$$

Substituindo a equação (X) na equação (IX), temos que:

$$\frac{d[PhO^*]}{dt} = \frac{kK_{eq}[C_6H_5(OH)_2^*][H_3O^+]}{K_{aHPO_4^{2-}}} \quad (XI)$$

De (VI) temos que:

$$\frac{K_{eq}}{K_{aHPO_4^{2-}}} = \frac{1}{K_{aHC_6H_5(OH)_2^+}} \quad (XII)$$

Substituindo (XII) em (XI), segue que:

$$\frac{d[PhO^*]}{dt} = \frac{k[C_6H_5(OH)_2^*][H_3O^+]}{K_{aHC_6H_5(OH)_2^+}} \quad (XIII)$$

Então, pela equação (XIII) pode-se dizer que a concentração da espécie  $HC_6H_5(OH)_2^+$  é dependente apenas do pH e do seu  $pK_a$ . Deste modo, podemos simplificar da forma:

$$\frac{d[PhO^*]}{dt} = k_{obs}[C_6H_5(OH)_2^*] \quad (XIV)$$

Onde,

$$k_{obs} = \frac{k}{K_{a_{HC_6H_5(OH)_2^{*+}}}} [H_3O^+] \quad (XV)$$

Assim, a catálise ácida específica refere-se a um processo no qual a velocidade da reação depende de um ácido específico e não de outros ácidos presentes na solução. Entenda-se então por ácido específico a forma protonada do solvente na qual a reação ocorre. A razão para isso é que quando um equilíbrio prévio é estabelecido, a concentração de  $HC_6H_5(OH)_2^{*+}$  determina a velocidade da reação. A concentração da espécie  $HC_6H_5(OH)_2^{*+}$  depende unicamente do seu  $pK_a$  e do pH do meio, e não depende da concentração da espécie ácida adicionada à solução, como mostrado na expressão cinética (14), que contém o termo da  $[H_3O^+]$  embutido no valor de  $k_{obs}$ .

Como mostrado nessa revisão, o plasma é uma área da fronteira do conhecimento e embora muito dominado por engenharias e físicas, ainda pouco se sabe sobre como ocorrem as reações e qual a força motriz que as regem.





### **3      Objetivos**

#### **3.1    Objetivo Geral**

Estudos da oxidação do fenol submetido ao tratamento de plasma frio sob atmosfera de argônio, visando a obtenção de dados cinéticos em diferentes condições experimentais.

#### **3.2    Objetivos Específicos**

- Caracterização elétrica do reator de trabalho através de medidas de tensão, corrente e potência elétrica;
- Identificação do regime de descarga do plasma;
- Avaliação do efeito do pH e condutividade sobre o regime de descarga;
- Avaliação da constante de velocidade da reação de oxidação do fenol em diversos ajustes de concentração inicial de fenol, pH da solução e concentração do tampão;
- Determinação da constante de velocidade de formação do radical hidroxila usando espectrofotometria UV-Vis;
- Identificação e quantificação dos produtos formados na reação de oxidação do fenol.



## 4 Procedimento Experimental

### 4.1 Materiais e Equipamentos

#### 4.1.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes, empregados sem prévia purificação neste estudo, foram de grau analítico (P.A.) e cromatográfico, quando requerido. O argônio utilizado foi de grau industrial e adquirido da White Martins. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de acordo com cada metodologia citada.

#### 4.1.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a aquisição de dados:

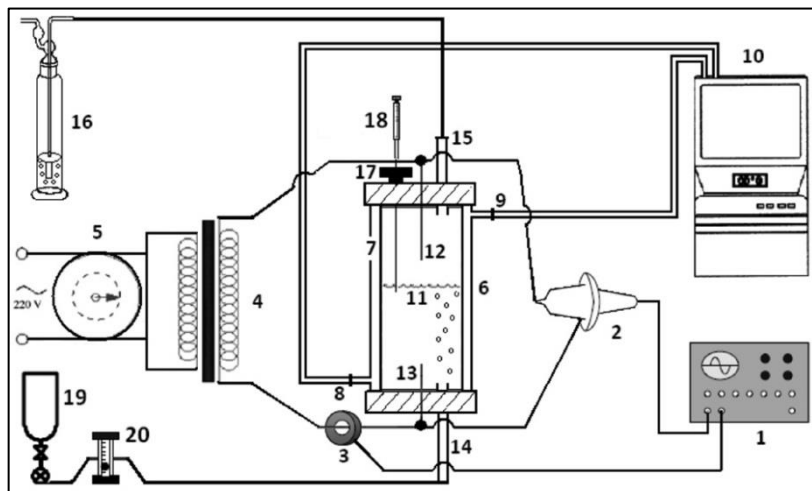
- Espectrofotômetro UV-Vis: 8452A Diode Array, Hewlett Packard;
- pHmetro: TEC-2, Tecnal;
- Condutivímetro: CG 853, Schott;
- Osciloscópio MDO3012, Tektronix;
- Ponteira de alta tensão P6015A, Tektronix;
- Ponteira de corrente P6022AC, Tektronix;
- Transformador: modelo-12kV, Neonena;
- Variador de tensão, Variac;
- Cromatógrafo líquido Shimadzu (LC-20AT ) equipado com DAD modelo SPD- M20A e detector de fluorescência modelo RF-20A, injeção manual modelo Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA) e *loop* de injeção de 20  $\mu$ L;
- Banho termostatzado Microquímica, modelo MQBTC 99-20;

#### 4.1.3 Reator de Plasma Frio

A reação de degradação do fenol em meio aquoso ocorreu em um reator cilíndrico, com bocas esmerilhadas, produzido em vidro borossilicato com volume interno de 250 mL (Figura 6) e projetado pelo *Grupo de Pesquisa em Plasma Frio e Plasma Térmico aplicado em Processos Químicos* (Benetoli, 2011). Para manter a temperatura constante, no ajuste desejado, o reator foi projetado com uma camisa de resfriamento para acoplamento a um banho termostatzado. Duas tampas

de teflon garantem a vedação e dão acesso aos dois eletrodos comerciais de tungstênio, ao gás, e ao septo de amostragem. Para gerar o plasma utilizou-se um transformador de campo elétrico alternado, acoplado a um variador de tensão primária, onde os terminais da fonte foram conectados aos eletrodos do reator, como detalha a figura abaixo.

**Figura 6:**<sup>§</sup> Diagrama esquemático do sistema. (1) osciloscópio; (2) ponteira de alta tensão; (3) ponteira de corrente; (4) transformador CA de alta tensão; (5) variac; (6) reator de plasma de descarga elétrica; (7) camisa de resfriamento; (8) entrada da água de resfriamento; (9) saída da água de resfriamento; (10) banho termostatzado água/etilenoglicol; (11) superfície da solução; (12) eletrodo de alta tensão; (13) contato elétrico; (14) entrada de gás; (15) saída de gás; (16) frasco lavador; (17) tampa com septo de Teflon; (18) seringa de amostragem; (19) cilindro de gás; (20) fluxímetro.



O argônio, utilizado como gás plasmogênico em todos os experimentos, foi injetado através da tampa inferior em um fluxo constante de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  para todos os experimentos. A entrada inferior do gás garante a atmosfera preconizada anteriormente e auxilia na homogeneização da solução, porquanto a descarga ocorre pontualmente na superfície.

<sup>§</sup> Adaptado de (Benetoli, 2011).

## 4.2 Metodologia

Neste trabalho estudou-se a influência dos parâmetros descritos na Tabela 5 sobre a oxidação do fenol, mantendo-se constantes os seguintes parâmetros: tempo de tratamento de 120 min; *gap* de descarga de 5,0 mm; volume de solução de 100 mL; fluxo de gás de 0,1 L min<sup>-1</sup>; temperatura de 20 °C e potência aplicada de 4,0 W para o sistema contendo água pura e 1,6 W para o sistema contendo solução tampão. Salvo disposição contrária, todos os experimentos foram realizados em triplicata.

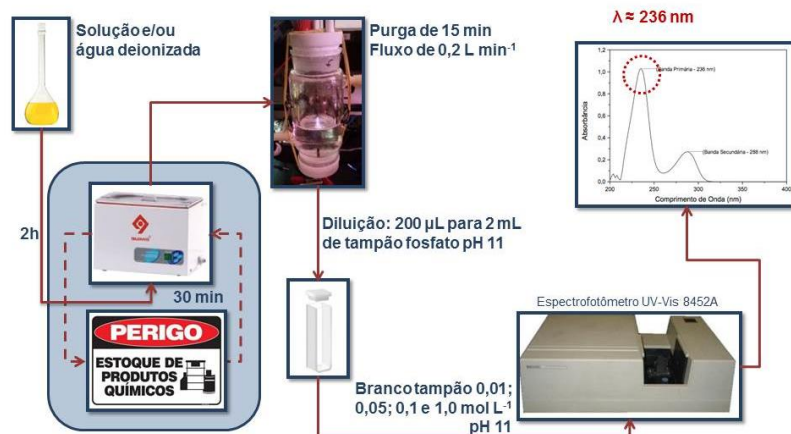
**Tabela 5: Parâmetros variados neste estudo.**

$C_{0[\text{Fenol}]} / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	<b>1,2</b>	6,7	12,0	-
$C_{0[\text{Tampão}]} / \text{mol L}^{-1}$	0,01	0,05	<b>0,1</b>	1,0
pH	<b>2</b>	6	11	-

Como esquematizado na Figura 7, todas as soluções, ou água deionizada, usadas foram previamente desgaseificadas em banho ultrassônico por 2 horas e estocadas. Estas foram novamente submetidas ao mesmo tratamento por 30 min antes de serem adicionadas ao reator, em cada experimento. Ao adicionar a solução no reator, o sistema foi mantido na temperatura de trabalho e purgado por 15 min com o gás de trabalho com vazão de 0,2 L min<sup>-1</sup>. Após o início do tratamento com plasma, alíquotas de 200 µL foram retiradas e diluídas diretamente da cubeta com 2,0 mL de solução tampão pH 11. O decaimento da concentração da espécie desprotonada, fenolato, foi monitorado por espectrofotometria UV-vis em 236 nm.

Fica aqui estipulado que doravante, nesta seção, entender-se-á por condição padrão o experimento realizado sob as condições supracitadas constantes e os destacados em negrito na Tabela 5, salvo para o experimento em que o objeto de estudo for a variação do parâmetro específico (concentração do fenol, concentração do tampão ou pH da solução).

**Figura 7:** Fluxograma do protocolo experimental realizado neste trabalho.



#### 4.2.1 Caracterização elétrica do sistema

As medidas elétricas foram realizadas para o sistema na presença de 100 mL de água deionizada ou solução tampão de fosfato na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, nas três faixas de pH estudadas. Para as medidas de tensão, uma ponteira de alta tensão (Tektronix P6015A, atenuação de 1000:1) foi conectada em paralelo aos terminais do reator e o sinal correspondente obtido no osciloscópio (Tektronix, MDO3012). Já para medida de corrente, usou-se uma ponteira (Tektronix, P6022AC) conectada em série aos terminais do reator. Os valores de tensão e corrente obtidos são apresentados como valores eficazes (ou valores quadráticos médios; RMS na sigla inglesa) e foram estimados a partir das formas de onda de tensão e corrente. As formas de onda características para o sistema foram obtidas variando a potência elétrica aplicada, porém manteve-se constante o *gap* de descarga e o fluxo de gás.

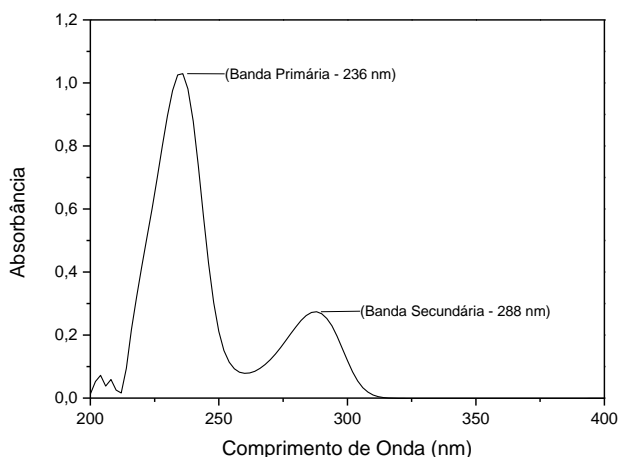
#### 4.2.2 Espectrofotometria UV-Vis

A reação do fenol com espécies reativas geradas pelo plasma foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis. O branco do aparelho foi realizado com solução tampão 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 11, exceto para os experimentos onde variou-se a força do tampão; para estes, utilizou-se a

respectiva concentração da solução utilizada para o branco do equipamento, 0,01; 0,05; 0,1 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> pH 11. Justifica-se o uso de tal pH no branco do aparelho devido a maior intensidade das bandas de absorção da espécie desprotonada, no presente caso, o fenolato. Em tempos predeterminados, alíquotas de 200 µL foram retiradas do reator e diluídas em 2,0 mL do tampão fosfato pH 11 diretamente na cubeta de quartzo, esta com 1 cm de caminho óptico. A cubeta fora tampada quando se agitou vigorosamente com o uso de um agitador *vortex*, para garantir a homogeneização e desprotonação do fenol, em seguida levou-se para leitura no espectrofotômetro.

O acompanhamento da reação de degradação do fenol consistiu-se no monitoramento espectrofotométrico da atenuação da banda primária de absorção do ânion fenolato, 236 nm (Figura 8).

**Figura 8:** Espectro de absorção UV-Vis do ânion fenolato em solução tampão de fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 11.



#### 4.2.3 Curva de Calibração

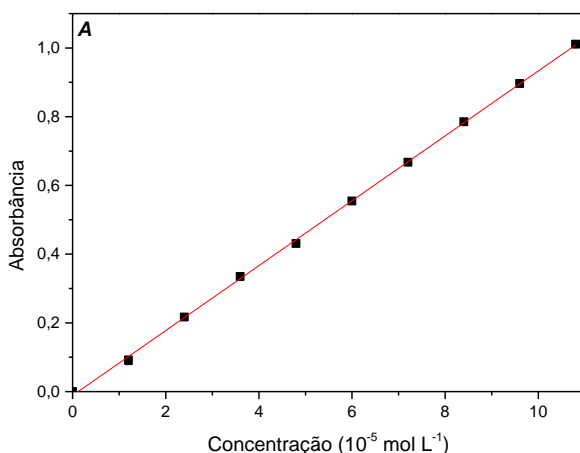
A construção da curva de calibração, em triplicata, iniciou-se com o preparo de três soluções mãe distintas na concentração de fenol. Em seguida, as respectivas diluições foram realizadas para se obter as seguintes concentrações: 1,20; 2,40; 3,60; 4,80; 6,00; 7,20; 8,40; 9,60 e 10,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Tais soluções foram preparadas usando tampão de

fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 11. O branco do espectrofotômetro UV-Vis fora realizado com o atinente tampão, quando as amostras foram lidas na ordem crescente de concentração. Entre cada troca de solução a cubeta foi lavada –  $2 \times 2,5 \text{ mL}$  – com a solução subsequente.

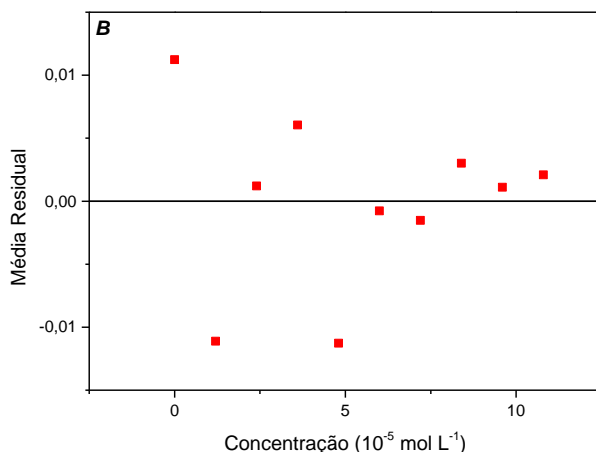
A Figura 9A representa a curva de calibração do fenolato e explicita a relação linear entre absorbância e concentração, estabelecida pela equação de Lambert-Beer-Bouguer. Por decorrência da regressão linear dos pontos experimentais, determinamos os coeficientes: angular ( $0,09445 \pm 6,7464 \times 10^{-4}$ ), linear ( $-0,01123 \pm 0,00432$ ) e de determinação ( $0,99954$ ). Assim, inferimos que o coeficiente de absorvidade molar do fenolato, nas condições supra referidas, é de  $9445 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Já a Figura 9B representa o gráfico de resíduos, onde o eixo  $x$  corresponde aos valores preditos da concentração e o eixo  $y$  aos resíduos. O resíduo é a diferença entre o valor experimental e o valor estimado, dado pela equação da regressão linear estimada. Observa-se que o postulado da homoscedasticidade é obedecido, já que os resíduos estão dispersos entre  $+0,01$  e  $-0,01$ , bem como os valores são independentes, ou seja, não apresentam comportamento tendencioso. Assim, descartam-se possíveis erros sistemáticos da calibração.

**Figura 9:** A - Curva de calibração do fenolato, monitorada em  $\lambda = 236 \text{ nm}$ , em solução tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 11; B – Gráfico de resíduo da regressão linear.







#### 4.2.4 Estudo da estabilidade da solução tampão frente à ação do plasma frio

Para garantir o poder tamponante e a estabilidade do tampão durante o tempo de tratamento, testes foram realizados na condição padrão de trabalho para as três faixas de pH estudadas (2, 6 e 11). Alíquotas de 20 mL foram retiradas para análise de pH e condutividade, e posteriormente, devolvidas ao reator, nos tempos predeterminados de: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos.

#### 4.2.5 Estudos do efeito da variação da concentração inicial de fenol, do pH do meio e da concentração do tampão na velocidade da reação

Os experimentos foram realizados na condição padrão de trabalho, variando o objeto em estudo – concentração de fenol, pH do meio e concentração do tampão – como descrito na Tabela 5. Alíquotas foram retiradas para análise espectrofotométrica UV-Vis nos tempos predeterminados de: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos. Em todos os experimentos monitorou-se o pH e a condutividade no início e ao fim da reação.

#### 4.2.6 Identificação dos subprodutos

O estudo dos subprodutos de degradação foi feito em função do tempo de exposição da solução de fenol ao plasma. Os produtos da degradação – catecol, hidroquinona e p-benzoquinona - foram monitorados por cromatografia líquida equipado com os detectores DAD e fluorescência. Os experimentos com plasma foram realizados na condição padrão da metodologia, tendo a condição cromatográfica otimizada os seguintes parâmetros:

Cromatógrafo líquido modelo LC 20AT (Shimadzu, Kyoto, Japão) equipado com DAD modelo SPD- M20A, injeção manual modelo Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA) e *loop* de injeção de 20  $\mu\text{L}$ . A separação foi realizada em fase reversa com uma coluna C18 (ZORBAX Extend, 250 mm x 4,6 mm d.i., 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula) (Agilent Technologies, EUA) e vazão 1  $\text{mL min}^{-1}$ . A fase móvel consistiu-se de: água acidificada com 0,5 % de ácido acético (A) 80 % e ACN (B) 20 % em modo isocrático por 14 min. Os comprimentos de onda monitorados no DAD foram 291, 283 nm para hidroquinona e p-benzoquinona, respectivamente. Catecol e fenol foram monitorados por detector fluorescência (FLD) com comprimento de onda da emissão e excitação de 297 e 271 nm, respectivamente. Os tempos de retenção foram 3,32 min, 4,84min, 5,56 min e 11,68 min para hidroquinona, p-benzoquinona, catecol e fenol respectivamente.

A fim de quantificar os subprodutos formados, assim como, a degradação do fenol, foram construídas curvas de calibração aquosa. Todos os padrões de fenol, catecol, hidroquinona e p-benzoquinona foram adquiridos da Sigma-Aldrich e possuem pureza superior a 99 %. As seis soluções para as curvas de calibração foram preparadas a partir de diluições apropriadas dos analitos em água ultra pura em concentrações que variaram de 1 a 6  $\text{mg L}^{-1}$ . As curvas de calibração para cada composto, assim como, os coeficientes de determinação obtidos estão expressos na Tabela 6.

**Tabela 6:** Curva analítica e coeficientes de determinação para fenol, catecol, p-benzoquinona e hidroquina utilizando HPLC-DAD-FLD.

Composto	Curva Analítica	$R^2$
Fenol	$y = 430998x - 218875$	0,98491
Catecol	$y = 80621x - 15592$	0,99016
p-Benzoquinona	$y = 49206x - 13380$	0,99204
Hidroquinona	$y = 32516x - 9160$	0,99126

#### *4.2.7 Determinação da constante de velocidade de formação do radical hidroxila*

Para os experimentos conduzidos na presença do íon carbonato, as soluções de fenol foram preparadas por diluição de uma solução estoque de concentração  $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para uma concentração final de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , usada na reação. A concentração da solução tampão  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizada foi  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os experimentos com plasma foram realizados na condição padrão da metodologia.



## **5 Resultados e Discussão**

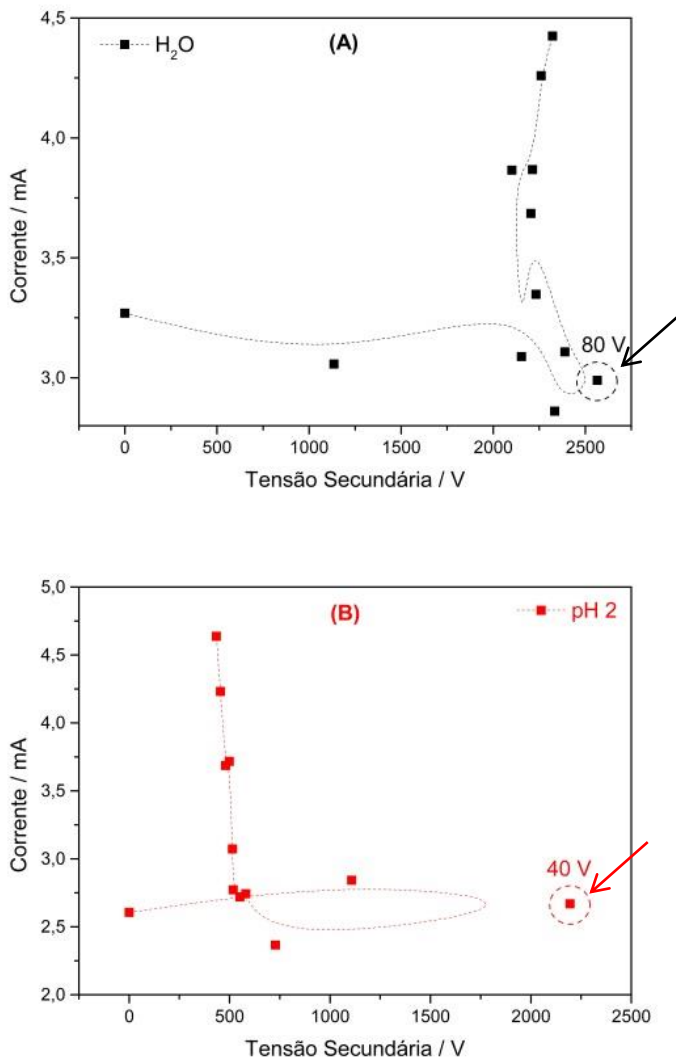
### **5.1 Caracterização elétrica do sistema**

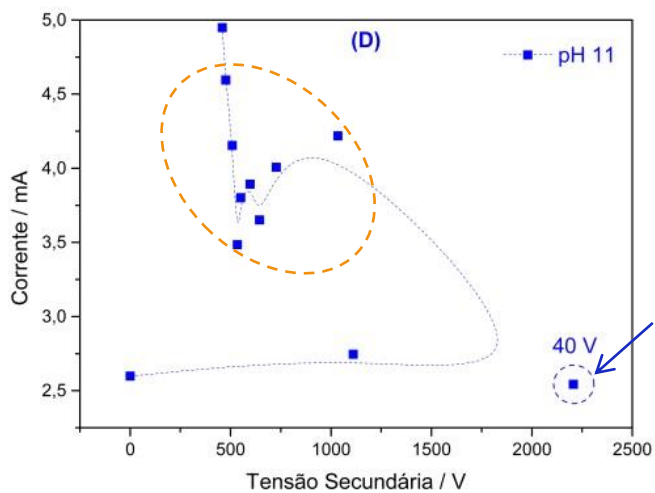
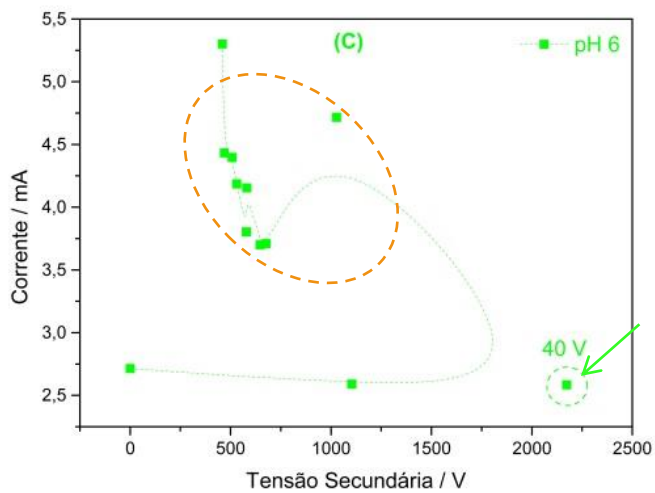
O plasma frio é formado ao aplicar uma diferença de potencial suficientemente elevada para romper a rigidez dielétrica do meio. Quando isso ocorre, significa que se atingiu a tensão de ruptura, que para o plasma de argônio (2,5 kV) é baixa quando comparado com outros gases, a exemplo o oxigênio (8,5 kV) e nitrogênio (7,5 kV) (Cadorin, 2016). Essa propriedade é reflexo do seu baixo potencial de ionização e assim pode-se dizer que o argônio é um bom gás gerador de elétrons secundários, facilitando a perpetuação do plasma (Fridman, 2008). No presente caso, onde a descarga ocorre sobre uma superfície aquosa, a composição da solução altera o valor da tensão de ruptura, essa alteração no valor está relacionada com a condutividade elétrica da solução (Brisset, et al., 2008) (Fridman, 2008). A Figura 10 expressa a relação entre a corrente e a tensão secundária aplicadas diretamente aos eletrodos do reator, tendo como barreiras a migração de cargas e elétrons entre uma camada de solução, podendo ser a água deionizada ou solução tampão de fosfato nos respectivos pH) e a atmosfera de argônio.

Os pontos experimentais circunscritos em cada gráfico correspondem à tensão de ruptura para cada sistema, o valor está expresso em tensão primária. A tensão primária é referente ao ajuste da tensão de rede (0 a 250 V) que abastece o transformador. O transformador então tem o papel de amplificar a tensão primária resultando na chamada tensão secundária, que é a tensão aplicada aos eletrodos do reator e que dá surgimento ao plasma frio. A tensão primária é um parâmetro sob controle enquanto a tensão secundária não; ela reflete a natureza do plasma gerado no reator.

Pode-se notar na comparação da Figura 10A com as figuras 10B, 10C e 10D que a presença de íons diminui a rigidez dielétrica da solução e leva conseqüentemente à diminuição da tensão de ruptura, pois facilita a passagem de corrente entre os eletrodos, uma vez que a água se comporta como uma pseudo-barreira dielétrica entre os eletrodos. A tensão de ruptura permanece praticamente constante para as três faixas de pH, portanto, apesar da condutividade elétrica da solução diminuir a tensão de ruptura, quando comparada com água deionizada, essa diminuição não é proporcional ao aumento da condutividade elétrica do meio.

**Figura 10:** Perfil de corrente e tensão para formação do plasma frio. Condições: fluxo de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  de argônio; *gap* 0,5 mm, temperatura de  $20^\circ \text{C}$ . Gráficos: A - água deionizada; B, C e D - tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos respectivos pH de legenda.





Outra observação pertinente pode ser feita na região posterior à tensão de ruptura, que para figura 10C e 10D apresentam instabilidade (região circulada) na corrente quando comparadas com as figuras 10A e 10B, efeito causado pela elevada condutividade elétrica do meio. A Tabela 7 sumariza os valores de tensão de ruptura expressos em valores de tensão primária, secundária e a respectiva condutividade elétrica para cada meio.

**Tabela 7:** Valores de tensão de ruptura primária, tensão secundária e condutividade para água deionizada e solução tampão de fosfato em diferentes pH.

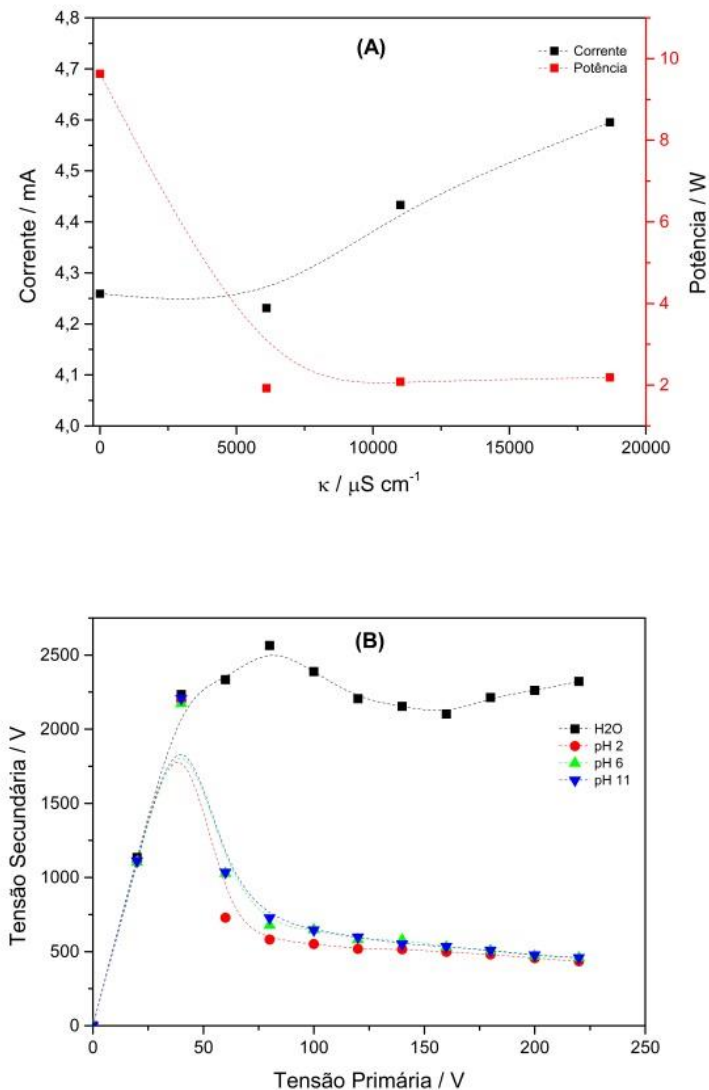
	Tensão Primária / V	Tensão Secundária / V	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$
H <sub>2</sub> O deionizada	80	2565	0,5
Tampão pH 2	40	2195	6100
Tampão pH 6	40	2173	11010
Tampão pH 11	40	2207	18680

Para valores abaixo da tensão de ruptura, pode-se verificar que a corrente permanece praticamente constante quando se aumenta a tensão, no entanto a partir da Figura 11A nota-se um aumento da corrente quando aumenta a condutividade da solução, no entanto a potência elétrica permanece constante frente ao aumento da condutividade. Esse fato decorre do valor de tensão secundária, pois a potência é o produto da tensão pela corrente, e como se pode evidenciar na Figura 11B o valor da tensão secundária apresentou perfil e grandezas próximas e constantes entre as três soluções tampão.

Ao alcançar o prelúdio do plasma tipo corona, porém ainda em tensões abaixo da tensão de ruptura, é possível de se observar a formação de um regime intermediário de plasma, chamado de descarga *glow*-corona, que em atmosfera ambiente é muito instável e qualquer incremento na tensão leva à formação de canais de condução ligando a ponta do eletrodo de trabalho à superfície da água. Essa região de instabilidade corresponde a região de “loop” observada na Figura 10.

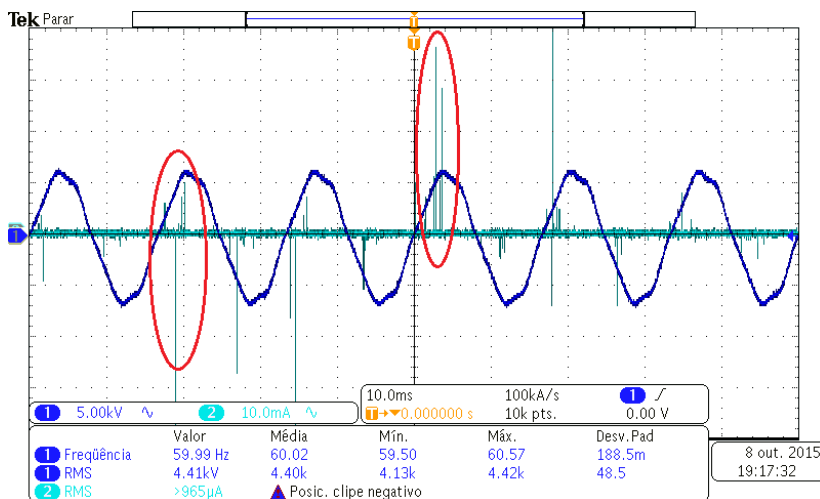


**Figura 11:** A - Gráfico de corrente e potência em função da condutividade da solução. Os valores de corrente e potência são referente à tensão primária de trabalho de 200 V. B – Gráfico de tensão secundária em função da tensão primária.



Como mostrado no oscilograma da Figura 12, os picos de corrente elétrica, circulosados de vermelho, sinalizam a formação dos canais de plasma a partir da ponta do eletrodo até a superfície da solução, chamadas de microdescarga de plasma. São essas avalanches de elétrons que darão início a uma sucessão de espécies químicas geradas direta ou indiretamente pelo plasma frio.

**Figura 12:** Oscilograma do prelúdio da formação do plasma. Formas de onda de tensão em escuro e de corrente em claro.



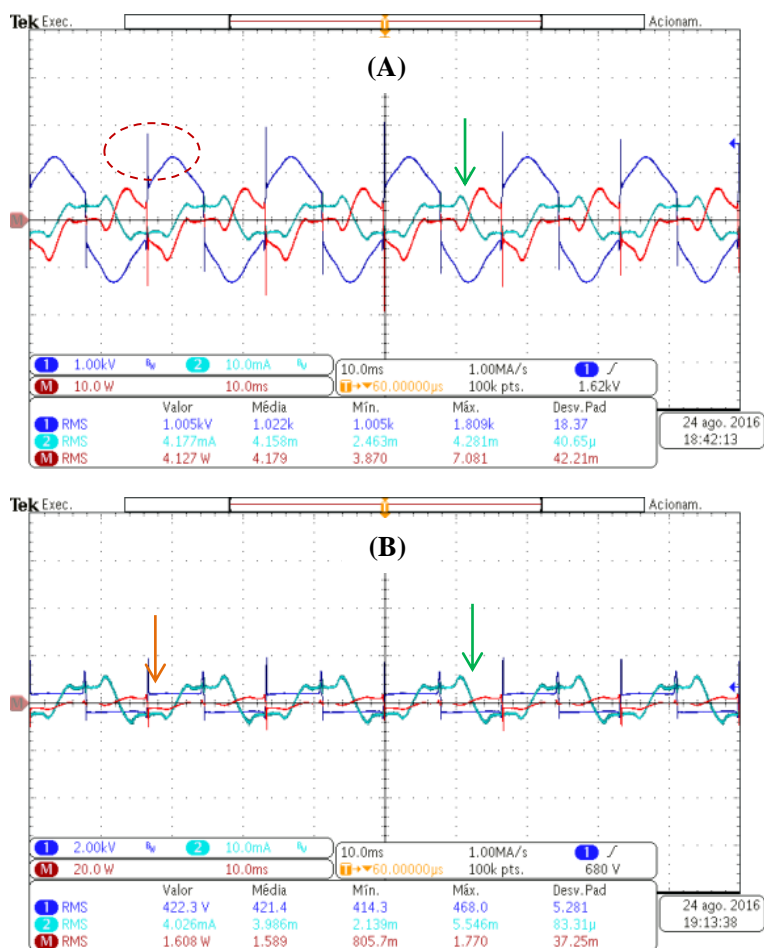
A Figura 13A mostra a forma de onda de tensão, corrente e potência para água deionizada. Esta apresenta uma forma de onda de tensão (circulada de vermelho) distinta das demais devido a maior resistividade do meio, requerendo maior tensão para geração e manutenção do plasma, enquanto que as demais apresentam um perfil de onda quadrada (indicado pelas setas laranja).

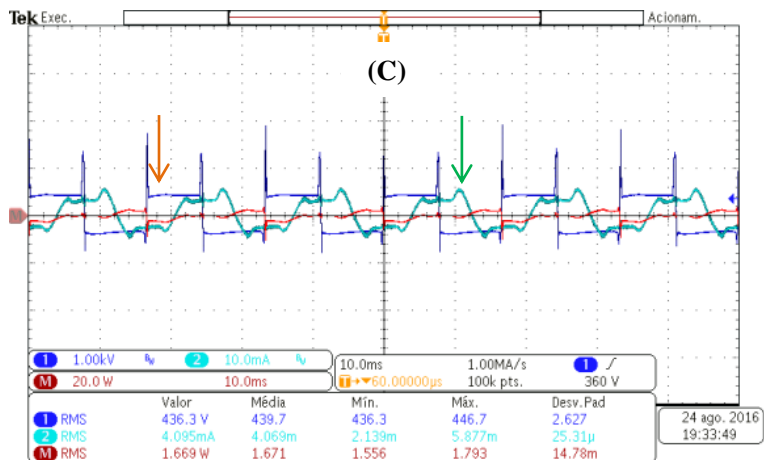
Os pulsos de corrente presente na descarga do plasma, Figura 13, ocorre majoritariamente na inversão de polaridade, assim eles são positivos em relação ao semiciclo positivo e negativo durante o semiciclo negativo (setas verde), esses pulsos correspondem a uma microdescarga. A região destes pulsos denota um regime de trabalho de descarga corona onde o efeito da barreira dielétrica predomina.

Também é digno de nota que o aumento da condutividade do meio, da água deionizada para as soluções de tampão, corresponde a uma deformação na forma de onda da tensão, sinalizando a saturação do

transformador utilizado para a geração do plasma frio e determinando um limite prático para o ganho de potência na geração do plasma frio (Figura 13).

**Figura 13:** Formas de onda de tensão (escuro), corrente (claro) e potência (vermelho) para o sistema empregado nas seguintes condições: fluxo de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  de argônio; *gap* 0,5 mm, temperatura de  $20^\circ \text{C}$ . Gráficos: A - água deionizada; B, C e D - tampão de fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2 | pH 6 | pH 11, respectivamente.





## 5.2 Perfil de pH e condutividade das soluções tamponantes

A mudança do pH e da condutividade da solução tratada por plasma é uma característica inerente ao sistema e varia de acordo com o gás plasmogênico, solutos, tipo de descarga, potência aplicada, entre outros; tendo alguns pesquisadores relacionado a capacidade do plasma em neutralizar hidroxilas em soluções aquosas com a eficiência energética do reator empregado (Brisset, et al., 2008) (Lukes, et al., 2005). A Figura 14 expressa o perfil de pH e condutividade da água deionizada tratada por uma hora usando argônio como gás plasmogênico.

O decaimento do pH é atribuído às reações inicialmente citadas e que ora reescrevo sob mesmos números:



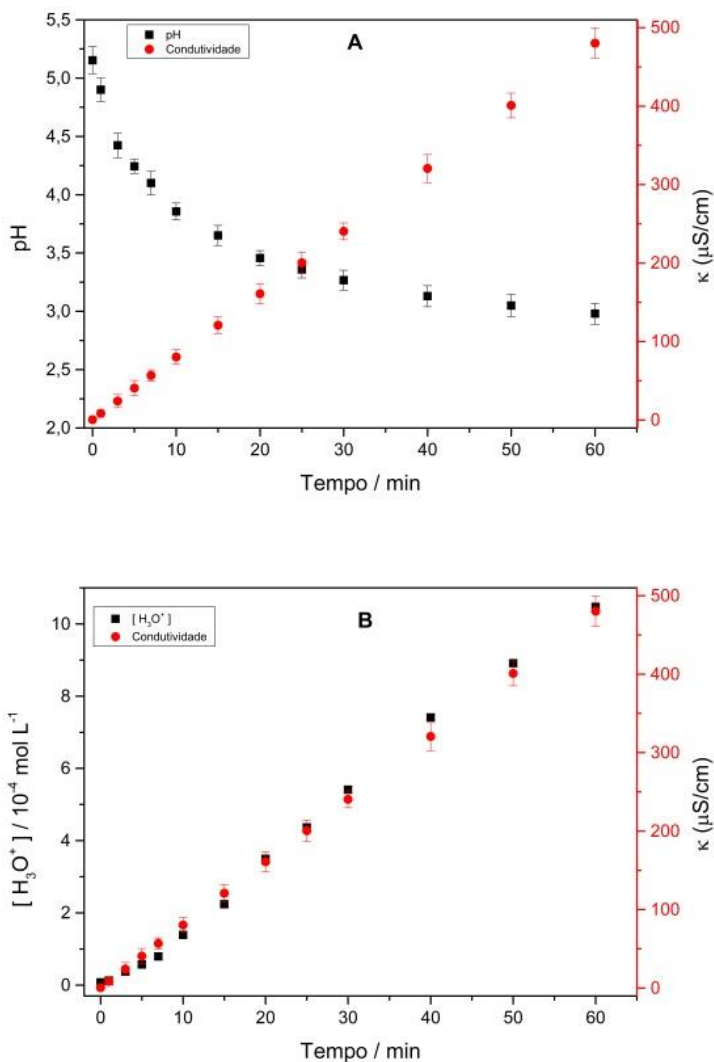
Esse perfil de decaimento e valor final de pH são condizentes com outros trabalhos do grupo e que, quando comparados com diferentes gases plasmogênico, o argônio apresenta um decaimento brando frente ao oxigênio e nitrogênio (Benetoli, 2011) (Cadorim, 2012). A curva de pH apresenta um declínio exponencial, porém analisando o gráfico (B), onde relaciona concentração de íons hidrônio com o tempo e compara com a condutividade, observa-se que o aumento da condutividade é proporcional ao aumento da concentração de íons hidrônio e consequentemente a diminuição do pH.

No entanto, fazendo a predição teórica da condutividade após o tempo de tratamento e considerando somente o íon hidrônio como responsável pelo aumento da condutividade, pode-se inferir que estes íons não são os únicos responsáveis por este perfil de condutividade. Sabendo que a concentração final de íon hidrônio na água tratada, por duas horas, por plasma de argônio é de  $1,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e que sua condutividade molar ( $\Lambda_m$ ) é  $349,85 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , chega-se a um valor de condutividade calculada de  $366 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ , valor este inferior ao medido experimentalmente, que foi de  $480 \pm 19,4 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Considerando que o plasma promove reações de dissociação, excitação e ionização, é factível que outras espécies constantemente geradas na fase aquosa contribuam no aumento da condutividade. Há também a presença de espécies gasosa, que migram para fase aquosa,

seja por difusão ou por efeito do vento corona, e (Ohyama, et al., 2007) (van Gaens, et al., 2013).

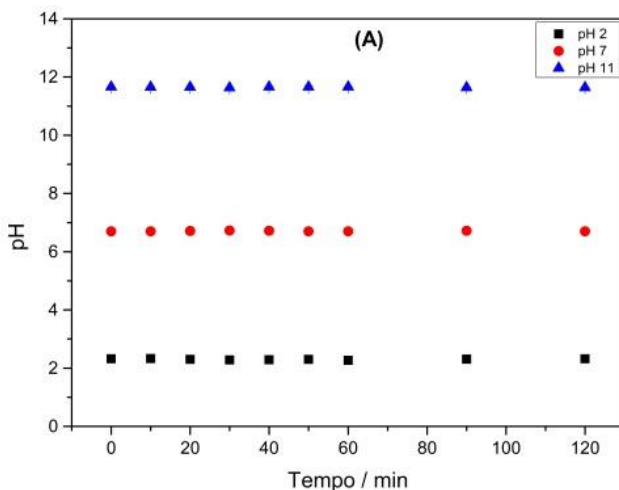
**Figura 14:** Perfil de pH e condutividade (A) e perfil de produção de íons hidrônios e condutividade (B) para água deionizada exposta ao plasma. Condições:  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $gap = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 60 \text{ min}$ .

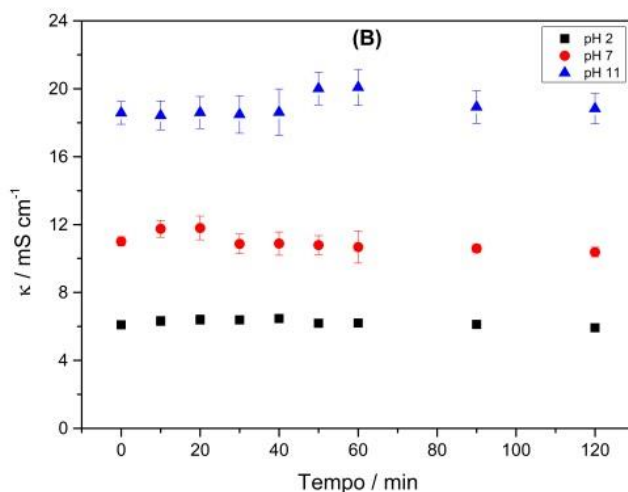


Como visto, o plasma aplicado em soluções aquosas acidifica e aumenta consideravelmente a condutividade do meio reacional, de modo que, pode-se dizer que esta é uma característica intrínseca do sistema. Nota-se que das numerosas reações que podem ser induzidas pelo plasma, boa parte envolve oxirredução, destarte a acidez é um fator que influencia na velocidade de uma reação, uma vez que o potencial padrão de oxidação é dependente do pH para sistemas orgânicos (Wardman, 1989) (Brisset, et al., 2008). Por isso, é essencial o controle da acidez por soluções tampão que contenham ânions em estado de oxidação elevado, permitindo que estes resistam às fortes reações oxidantes induzidas direta ou indiretamente pelo plasma.

A Figura 15 apresenta o perfil de pH e condutividade para as três soluções tampão de fosfato, na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , usadas neste trabalho. Todas elas apresentaram resistência tamponante frente à ação do plasma. A contribuição do plasma na condutividade da solução não foi significativa, uma vez que nestas condições a concentração de sais é elevada, esta acaba por sobrepujar o efeito do plasma na condutividade de modo que podemos assumir uma condição estacionária para a concentração de íons hidrogênio e de modo geral, para a concentração de todos os íons, nestas condições tamponantes.

**Figura 15:** Perfil de pH e condutividade para as três soluções tampão usadas. Condições:  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $\text{gap} = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 60 \text{ min}$ ;  $C_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .





Com exceção à solução tampão pH 11 que apresentou variação de 0,1 unidade de pH, ambas as outras permaneceram constantes durante as duas horas de exposição ao plasma. A Tabela 8 sucinta valores iniciais e finais de pH e condutividade da água deionizada e respectivas soluções tampão.

**Tabela 8:** Sumário do pH e condutividade inicial e final após 120 minutos de exposição ao plasma frio para água deionizada e para as três soluções tampão estudadas.

Composição do meio	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\kappa_i$ / $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\kappa_f$ / $\mu\text{S cm}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	5,15±0,11	2,98±0,09	0,50±2,30	480±19,40
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,30±0,02	2,30±0,01	6.100±147	5.920±170
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6,70±0,02	6,70±0,02	11.010±266	10.380±183
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11,70±0,01	11,60±0,02	18.580±670	18.830±892

\*As soluções do ácido fosfórico e seus respectivos sais foram preparadas na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, conforme descrito na literatura (Brisset, et al., 2008).



Como a produção de íons hidrônio pelo plasma em água deionizada foi de  $1,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , e a capacidade tamponante das soluções apresenta um valor calculado 0,13 ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ); 0,11 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) e 0,12 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ )  $\Delta\text{mol L}^{-1} / \Delta\text{pH}$ , é evidente de que as soluções tampão suportariam a quantidade de íons hidrônios advindos pelo efeito do plasma, no entanto o principal interesse era saber se os íons fosfatos sofreriam alguma degradação e/ou reagiriam entre si e/ou com o fenol, composto alvo do presente estudo, de modo que se isso ocorresse haveria uma quebra no sistema tamponante e esse efeito se manifestaria na curva de pH.

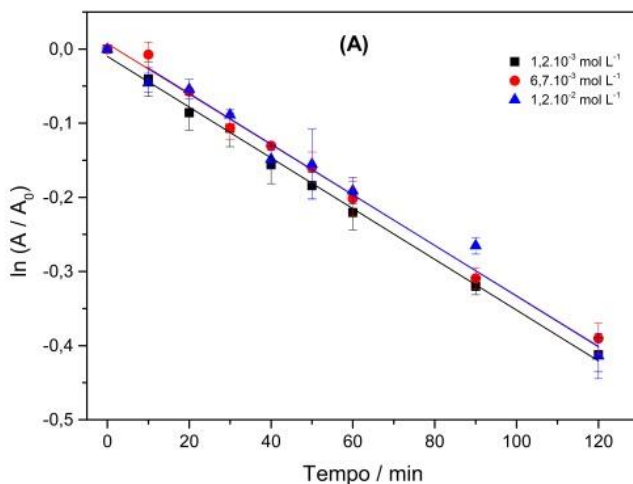


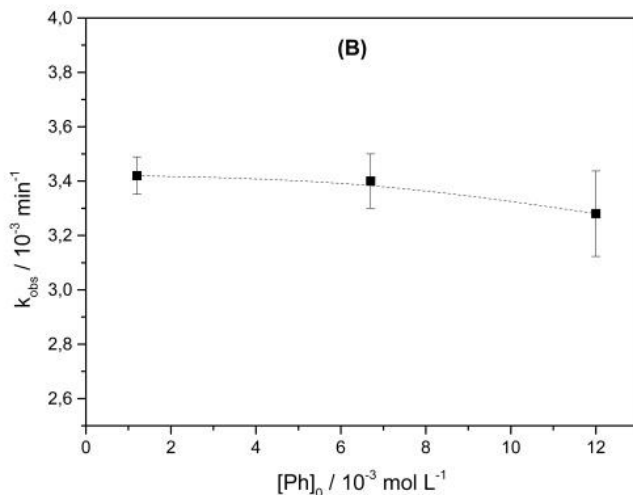
### 5.3 Cinética de oxidação do fenol

#### 5.3.1 Efeito da concentração inicial do fenol na cinética da reação

À proporção que se aumentou a concentração do fenol, a velocidade da reação não variou, como mostrado na Figura 16A. As constantes de velocidade apresentadas na Figura 16B, para as três concentrações de fenol,  $1,2 \times 10^{-3}$ ;  $6,7 \times 10^{-3}$  e  $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , foram respectivamente:  $3,42 \pm 0,07$ ;  $3,4 \pm 0,1$  e  $3,28 \pm 0,16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Este resultado corrobora a hipótese de que a formação de radical hidroxila limita a taxa da reação, e que na medida em que o radical é formado, este reage rapidamente com o fenol, formando o intermediário OH-aduto (Mvula, et al., 2001) (Lukes, et al., 2014) (Kozmér, et al., 2016).

**Figura 16:** Efeito da concentração inicial na cinética de degradação do fenol. (A) *ln* (A / A<sub>0</sub>) plotado segundo modelo de primeira ordem para as três concentrações. (B) valores correspondentes de k<sub>obs</sub> em função do [Ph]<sub>0</sub>. Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $gap = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $C_{\text{tampão}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .





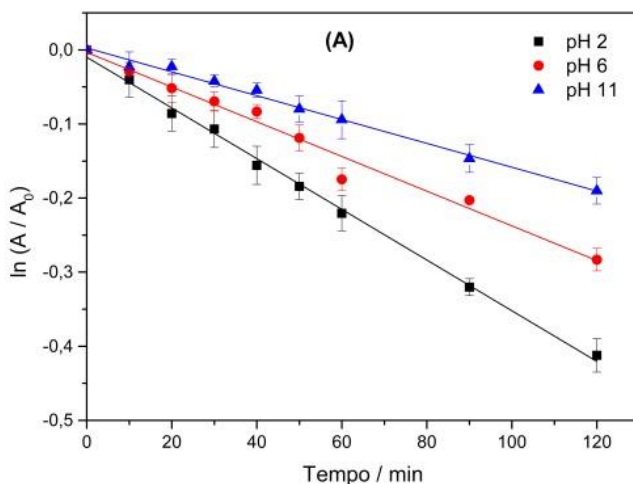
No entanto, mesmo sem alterar a taxa da reação de degradação do fenol, o aumento da concentração favoreceu a formação de um produto sólido, observado visualmente durante os experimentos, de coloração castanha quando seco. Uma possível explicação é que a formação de catecol e hidroquinona é favorecida na presença de oxigênio, que quando presente neste trabalho estava na forma de contaminante. Portanto, com pouca presença de oxigênio para formação dos dihidroxibenzenos via OH-peroxi-aduto (reação 71 e 72 - Figura 4), a formação dos dihidroxibenzenos se daria apenas pela reação entre dois radicais OH-aduto, cuja constante de velocidade de formação é  $3,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (Mvula, et al., 2001). Em contraste, a reação de desidratação do radical OH-aduto, levando à formação do radical fenóxido, é de  $1,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (p-OH-aduto) e de  $2,1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (o-OH-aduto), como consta na Tabela 4, destarte é de se esperar maior formação de radical fenóxido, propiciando condições favoráveis para formação de dímeros, como proposto nas reações de A – E na Figura 5 (Miyazaki, et al., 2006).

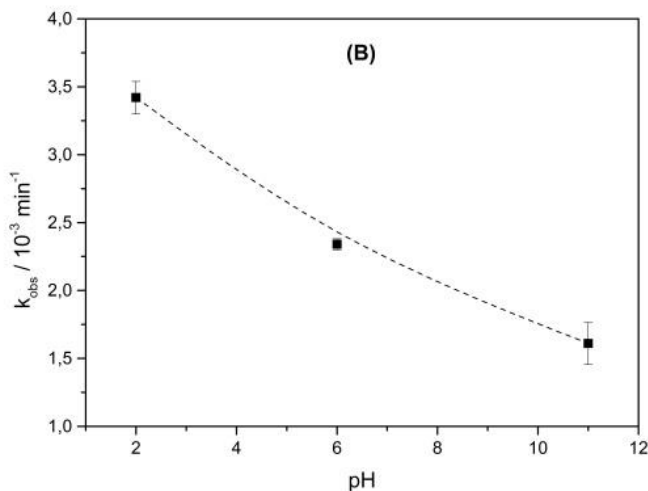
### 5.3.2 Efeito do pH na cinética da reação

O efeito do pH foi estudado em três diferentes faixas, usando solução tampão de fosfato. O perfil de degradação do fenol, Figura 17A, obedeceu ao modelo cinético de primeira ordem e a velocidade da degradação aumenta com a diminuição do pH:  $k_{\text{obs}} = 3,42 \pm 0,12 \text{ min}^{-1}$  para pH 2;  $k_{\text{obs}} = 2,34 \pm 0,04 \text{ min}^{-1}$  para pH 6 e  $k_{\text{obs}} = 1,61 \pm 0,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para pH 11. A variação de  $k_{\text{obs}}$  em função do pH é apresentado na Figura 17B.

Considerando o equilíbrio ácido-base do fenol em pH 11, a espécie fenolato é predominante e possui uma constante de velocidade de reação com o radical hidroxila de cerca de 1,6 vezes menor ( $9,6 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) do que para a espécie neutra, fenol ( $k_{86} + k_{87} + k_{88} = 1,55 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Buxton, et al., 1988).

**Figura 17:** Efeito do pH na cinética de degradação do fenol. (A) plote segundo modelo de primeira ordem para os três pH. (B) valores correspondentes de  $k_{\text{obs}}$  em função do pH. Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $gap = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $C_{\text{tampão}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{Ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .





A reação entre o radical hidroxila e fenol leva à formação do intermediário OH-aduto, este por sua vez, sofre catálise ácida, eliminando água e formando radical fenoxil (Mvula, et al., 2001) (Land, et al., 1967). Outro fator que influencia a velocidade da reação, mesmo em pequenas quantidades, é a abstração direta do próton que a espécie neutra está susceptível, levando à formação do radical fenoxil, como mostrado na Figura 4 (Raghavan, et al., 1980) (Lundqvist, et al., 2000).

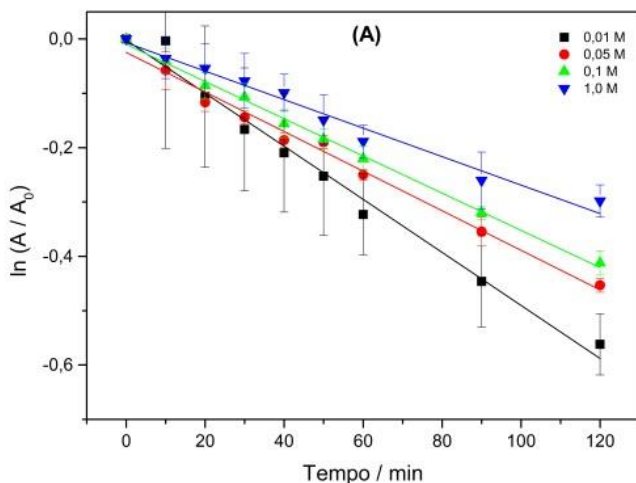
Estudos mais recentes relataram catálise básica para degradação do fenol em sistema usando mistura Ar/O<sub>2</sub> para formação do plasma e catálise ácida quando usado N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (Lukes, et al., 2014). No entanto, esse aumento na velocidade de degradação se deve principalmente às espécies oxidantes geradas por meio do plasma frio, como o ácido peroxinitroso (HNOOH), que é favorecido em meio ácido quando em atmosfera contendo N<sub>2</sub>, e a formação de peróxido de hidrogênio, que também é favorecida em meio ácido, na presença de alguma fonte de oxigênio (Cadorin, et al., 2015).

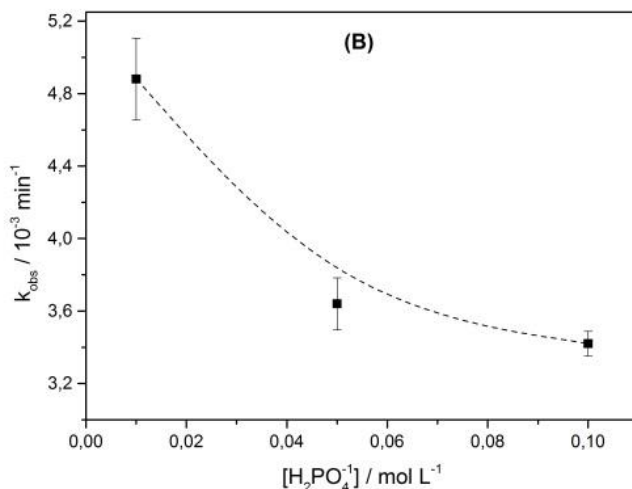
Já para a suposta catálise básica, uma explicação plausível é o favorecimento da formação de dihidroxibenzenos na presença de oxigênio via OH-peroxil-aduto, como mostrado nas reações (71) e (72) da Figura 4. Assim, é de se supor que não seja um caso de catálise ácida ou básica, mas sim, de um mecanismo envolvendo reações consecutivas, o que consumiria mais rapidamente o fenol (Mvula, et al., 2001).

### 5.3.3 Efeito da concentração do tampão (poder tamponante) na cinética da reação

Posto que em meio ácido a taxa da reação aumenta, experimentos mantendo o pH constante, porém variando a concentração do tampão foram realizados para identificar se o aumento da velocidade é decorrente da concentração de íons hidrônio ou da espécie ácida presente, nesse caso o dihidrogenofosfato,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . O aumento da concentração de dihidrogenofosfato não aumentou a velocidade da reação, na realidade, observou-se uma diminuição da taxa de degradação do fenol, como explicitado na Figura 18A. As constantes de velocidade para cada concentração de dihidrogenofosfato, 0,01; 0,05; 0,1 e 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  foram respectivamente:  $4,88 \pm 0,23$ ;  $3,64 \pm 0,14$ ;  $3,42 \pm 0,07$  e  $2,62 \pm 0,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . A Figura 18B, retrata a dependência da constante de velocidade em função da concentração da espécie ácida tamponante. O valor de  $k_{\text{obs}}$  para a concentração de 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  foi omitido da figura (B), uma vez que sua estimacão compreende um intervalo muito maior do que os outros três pontos, consequentemente distorcendo o gráfico.

**Figura 18:** Efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  na cinética de degradação do fenol. (A) plotado segundo modelo de primeira ordem para as quatro concentrações investigadas. (B) valores correspondentes de  $k_{\text{obs}}$  em função da concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $\text{gap} = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $C_{\text{Ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .





No que diz respeito a catalise ácida geral, era de se esperar o aumento da velocidade quando se aumenta a concentração do tampão, visto que a espécie ácida participa da etapa determinante da reação. Já na catalise ácida específica, onde o próton não participa da etapa determinante, o aumento da velocidade é decorrente apenas da concentração de íons hidrônio, neste caso o *plot* da constante de velocidade em função da concentração do ácido forneceria um *plateau* para os valores de  $k_{obs}$ , o que não foi observado.

O efeito da diminuição da constante de velocidade com o aumento da concentração de dihidrogenofosfato pode estar relacionada com a força iônica da solução, dado que a eficiência dos canais de plasma gerados entre o eletrodo e a superfície da água diminui com o aumento da condutividade da solução. Isso significa que parte da energia depositada no sistema é desperdiçada na forma de aceleração das espécies iônicas no elevado campo eletromagnético formador do plasma frio, consequentemente, menos energia estará disponível para a formação das espécies reativas de interesse, em especial o radical hidroxila (Brisset, et al., 2008) (Fridman, 2008) (Lukes, et al., 2014).



#### 5.4 Determinação da constante de velocidade de formação do radical hidroxila.

A taxa de formação do radical hidroxila foi determinada usando a aproximação do estado estacionário. Esta metodologia fora empregada em outros trabalhos que objetivaram determinar a produção dos radicais por via térmica em amostras tratadas com ozônio, fotoprodução de radical hidroxila em água, produção do radical sob influência de íons nitrato e formação de radicais em sistema de plasma de descarga *streamer*-corona pulsada ( Hoigne, et al., 1979) (Zepp, et al., 1987) (Haag, et al., 1992) (Zepp, et al., 1992).

Usando o íon carbonato como um sequestrador de radicais hidroxila e o fenol como composto sonda, aquele que monitoramos, têm-se as seguintes reações em solução:



Assim a velocidade de produção de radical hidroxila no sistema ( $v_S$ ), incluindo a reação de sequestro do radical, pode ser descrita como:

$$v_S = (k_s[\text{S}] + k_{\text{Ph}}[\text{Ph}])[\bullet\text{OH}] \quad (\text{XVI})$$

Onde S é um sequestrador qualquer de radicais, no caso, os íons carbonato. Em condições que o fenol é muito diluído comparado com o sequestrador S (íons carbonato),  $k_s[\text{S}] \gg k_{\text{Ph}}[\text{Ph}]$ , temos:

$$v_S = k_s[\text{S}] [\bullet\text{OH}] \quad (\text{XVII})$$

Então o balanço molar das espécies para o radical hidroxila pode ser definida como:

$$\frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}} - v_S \quad (\text{XVIII})$$

Assumindo uma condição de estado estacionário para o radical hidroxila, isso é, a taxa de consumo é igual à taxa de formação do

radical,  $\frac{d[\bullet OH]}{dt} = 0$ , assim a equação (XVIII) se torna:  $k_{OH} - v_s = 0$ , e logo:

$$[\bullet OH]_{ss} = \frac{k_{OH}}{k_s[S]} \quad (XIX)$$

Onde  $[\bullet OH]_{ss}$  é a concentração do radical hidroxila considerando a aproximação do estado estacionário e sabendo que a taxa de reação do fenol com o radical hidroxila é dada por:

$$-\frac{d[Ph]}{dt} = k_{ph}[\bullet OH]_{ss}[Ph] = k_{obs}[Ph] \quad (XX)$$

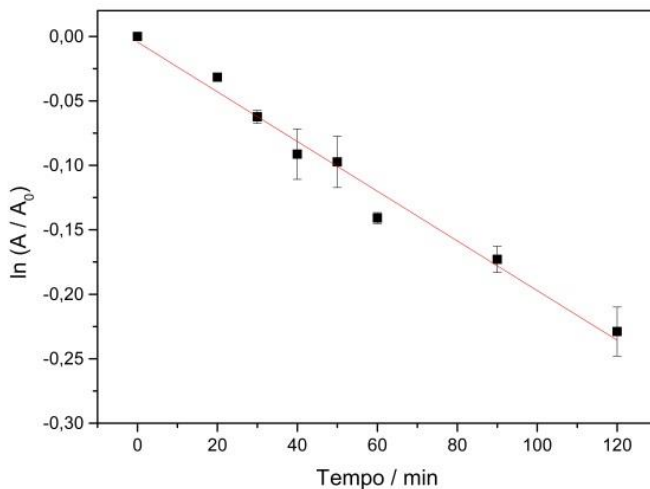
Pode-se considerar que a reação é de pseudo-primeira ordem global, visto que uma mudança na concentração do íon sequestrador é insignificante frente ao fenol. Então,  $k_{obs}$  é a constante de velocidade de primeira ordem e foi determinada pela medida da degradação do fenol na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Usando a constante de velocidade da reação do radical hidroxila com fenol,  $k_{ph}$ , e a constante de consumo do radical hidroxila com o sequestrante carbonato,  $k_s$ , reportados anteriormente, pode-se calcular  $k_{OH}$  combinando as equações (XIX) e (XX), assim,  $k_{OH}$  pode ser expresso como:

$$k_{OH} = \frac{k_{obs}(k_s[S])}{k_{ph}} \quad (XXI)$$

Obtém-se o  $k_{obs}$  a partir do coeficiente angular dos dados plotados segundo modelo de primeira ordem para o fenol, como mostra a Figura 19.

**Figura 19:** Cinética da oxidação do fenol na presença de íons carbonato. Condições:  $\lambda = 236 \text{ nm}$ ;  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $gap = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 11$ ;  $C_S = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{Ph} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



Então, usando os valores de constante de velocidade:  $k_s = 4,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{Ph} = (k_{86} + k_{87} + k_{88}) = 1,55 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{obs} = 3,22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e concentração de íons carbonato de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , chega-se à uma constante de ordem zero, cujo valor é de  $k_{OH} = 8,31 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Valores similares foram atribuídos à constante de velocidade de formação do radical hidroxila em reatores de plasma frio.

Num estudo, usando o mesmo método de quantificação, determinou-se valores de  $4,1$ ;  $6,16$  e  $10,19 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  quando a tensão aplicada fora de  $30$ ;  $35$  e  $40 \text{ kV}$ , respectivamente, para um reator de plasma frio de descarga pulsada, (Joshi, et al., 1995). Outro estudo, usando DMSO e tereftalato de sódio (NaTA) como sequestrante de radicais, relatou a constante de ordem zero para formação do radical hidroxila, cujo valor calculado foi de  $6,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , para o sistema com DMSO, e  $1,67 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , para o sistema com NaTA, quando aplicado  $45 \text{ kV}$  de tensão (Sahni, et al., 2006).

A discrepância de valores da constante de velocidade de formação de radical hidroxila – para mesma reação, mesma metodologia de calculo, porém diferentes compostos sequestrantes – foram atribuídas à estrutura do composto sonda, visto que NaTA é iônico e DMSO não.

Como discutido anteriormente, a condutividade do meio afeta a eficiência da descarga, conseqüentemente, diminui a formação de radicais primários. Somando a tal justificativa a diferença na geometria do reator, estas considerações estendem-se ao fato de Joshi et al terem obtido valores ainda menores para a constante de formação do radical hidroxila.

Contudo, o valor da constante de formação do radical hidroxila obtido neste trabalho, seguindo a metodologia publicada por Joshi, et al, está mais próximo dos valores determinados por Sahni, et al, outra consideração importante ambos estudos citados usaram oxigênio e/ou nitrogênio, em contraste com este estudo que usou somente argônio. Assim, mesmo sabendo que a condutividade afeta a eficiência da descarga, não se pode afirmar de forma cabal que esta variável tem influência tão significativamente no sistema, ao ponto de alterar duas ordens de grandeza o valor da constante.

## 5.5 Identificação dos produtos formados

### 5.5.1 Cromatografia Líquida (HPLC-DAD-FLD)

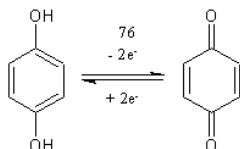
Os produtos primários da hidroxilação do fenol, promovido pelo ataque eletrofílico do radical hidroxila ao anel aromático, formando preferencialmente produtos *orto-para* dissustituídos, foram monitorados utilizando HPLC-DAD-FLD, sendo possível a identificação e quantificação da hidroquinona, catecol e p-benzoquinona. A Tabela 9 expressa a concentração de cada produto identificado ao longo dos 120 min de reação.

A p-benzoquinona só foi identificada no tempo de dez minutos, atingindo uma concentração que corresponde a cerca de 4,3% do fenol convertido em PBQ. Em tempos posteriores não foi possível quantificar nem identificar sua presença. Mesmo a p-benzoquinona sendo reportada como um produto primário da reação, sua formação depende da oxidação da hidroquinona, como mostra a reação 76 na Figura 20 (Lukes, et al., 2014) (Kozmér, et al., 2016).

**Tabela 9:** Concentração em mol L<sup>-1</sup> de fenol [Ph], hidroquinona [HQ], catecol [CC] e p-benzoquinona [PBQ]; Condições: Q = 0,1 L min<sup>-1</sup>; V = 100 mL; P = 4 W; *gap* = 0,5 mm; T = 20 °C; t = 120 min; pH = 2; C<sub>tampão</sub> = 0,1 mol L<sup>-1</sup>; C<sub>Ph</sub> = 1,35 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.

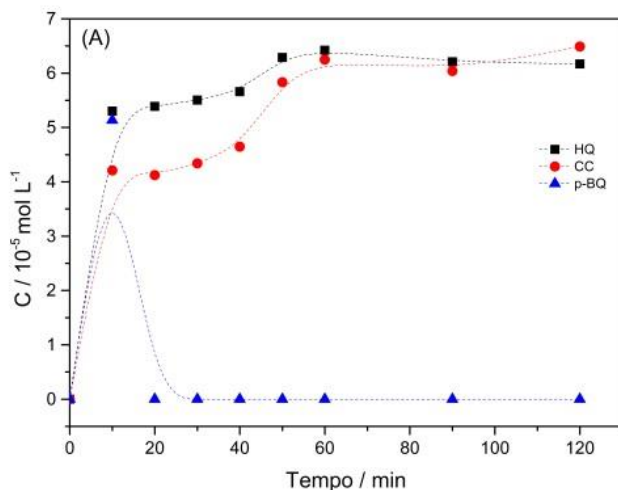
Tempo / min	[Ph] / 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>	[HQ] / 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	[CC] / 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	[PBQ] / 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>
0	1,35	0	0	0
10	1,03	5,30	4,21	5,13
20	0,80	5,39	4,12	0
30	0,77	5,50	4,34	0
40	0,80	5,66	4,65	0
50	--	6,29	5,83	0
60	--	6,42	6,25	0
90	--	6,21	6,04	0
120	0,48	6,17	6,49	0

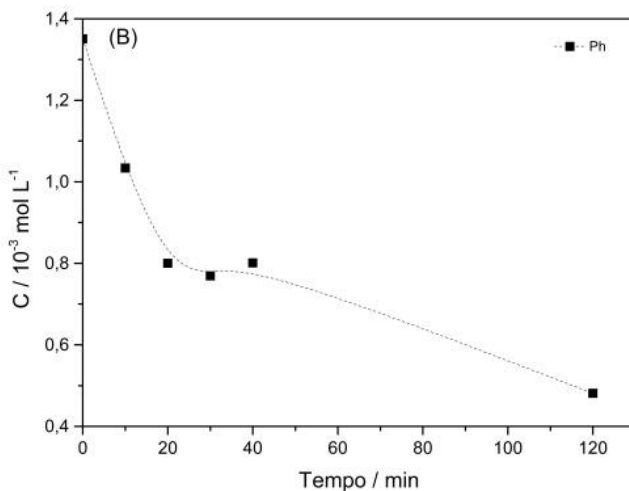
**Figura 20:** Reação de oxirredução entre hidroquinona e p-benzoquinona.



Este equilíbrio redox é sensível à presença de oxigênio, de modo que a produção de p-benzoquinona nos primeiros minutos pode ser fruto da presença de oxigênio, como contaminante, no sistema e uma vez esgotado o  $O_2$  o equilíbrio não se mantém (von Sonntag, et al., 2004). Igualmente, o plasma frio proporciona um ambiente químico extremamente rico em elétrons e na condição experimental ajustada, em meio ácido, o equilíbrio redox entre as espécies é deslocado para a hidroquinona. A Figura 21 mostra o perfil de conversão do fenol em produtos dihidroxilados e consequentemente o decaimento da concentração do fenol.

**Figura 21:** Concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  de hidroquinona [HQ], catecol [CC] e p-benzoquinona [PBQ] em (A); Concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  de fenol [Ph] em (B). Condições:  $Q = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $P = 4 \text{ W}$ ;  $gap = 0,5 \text{ mm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $C_{\text{tampão}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{Ph}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .





A produção de hidroquinona e catecol ocorre nos primeiros 60 min de tratamento, permanecendo constante para tempos superiores. Por outro lado, a concentração do fenol decaiu com o aumento do tempo de exposição ao plasma frio. Levando em consideração que a formação de produtos dihidroxilados é favorecida em sistemas ricos em oxigênio, de modo que sua formação pode ocorrer via intermediário OH-peroxi-aduto, como mostrado na Figura 4 (reação 71 e 72), este caminho é desfavorecido no sistema reacional utilizado, visto que a presença de oxigênio é escassa.

Assim, a produção de dihidroxibenzenos segue por recombinação de dois radicais OH-aduto ou um radical OH-aduto e um radical fenoxil, no entanto, mesmo ocorrendo, a recombinação é desfavorecida em meio ácido, pois ocorre catalise para desidratação do radical OH-aduto levando a formação do radical fenoxil.

Esse cenário pode explicar a pequena formação e manutenção constante das concentrações das espécies catecol e hidroquinona, e o decaimento da concentração de fenol, pois a recombinação entre dois radicais fenoxil é mais provável de ocorrer, levando a formação de dímeros, como sugerido na Figura 5. Por conseguinte, pode-se dizer que em 60 min ocorre a máxima conversão do fenol em produtos monitorados, que resulta em: 5,1 % de catecol e 5,4 % de hidroquinona. A p-benzoquinona alcançou 4,3 % nos primeiros 10 min.

Estudos usando plasma de descarga pulsada – 27 kV de tensão e frequência de pulso de 50 Hz em atmosfera de Ar/O<sub>2</sub> – alcançaram 0,3 % de conversão do fenol em p-benzoquinona, 1,2 % em hidroquinona e 2,0 % para catecol, depois de 50 min de tratamento em pH 3,3 (Lukes, et al., 2014). O contraste entre ambos os resultados abre espaço para proposição de que tensões elétricas baixas e curto tempo de exposição ao plasma pode favorecer a produção de fenóis dissubstituídos.



## 6 Considerações finais e Conclusões

O uso de plasma na degradação de compostos orgânicos está sendo continuamente aprimorado, visando como alvo principal a total mineralização do poluente. No entanto, em baixas concentrações de oxigênio, usando plasma frio de baixa potência, cria-se um ambiente menos severo, e nestas condições:

- Gerou-se o plasma de descarga corona;
- O aumento da condutividade da solução não influenciou a potência aplicada no sistema nas três faixas de pH estudadas. Conquanto, a tensão de ruptura declina com o incremento da condutividade, porém a diminuição não foi proporcional ao acréscimo da condutividade.
- Mesmo que para água deionizada o efeito do plasma no pH e condutividade seja drástico, ambos não estão diretamente correlacionados. Para as três soluções tampão estudadas, todas apresentaram boa resistência nas três distintas concentrações, apresentando uma variação máxima de 0,1 unidade de pH.
- No tocante à cinética de degradação, o perfil da reação obedece ao modelo cinético de primeira-ordem, e constatou-se que: 1) A concentração inicial do fenol não provoca influência na velocidade da reação, tendo apresentado uma constante de velocidade média de  $3,37 \pm 0,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . 2) A velocidade da reação aumenta em meio ácido, obtendo as seguintes constantes  $k_{\text{obs}} = 3,42 \pm 0,12 \text{ min}^{-1}$  para pH 2;  $k_{\text{obs}} = 2,34 \pm 0,04 \text{ min}^{-1}$  para pH 6 e  $k_{\text{obs}} = 1,61 \pm 0,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para pH 11. 3) O aumento da força do tampão de 0,01; 0,05; 0,1 e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  influenciou a velocidade da reação,  $k_{\text{obs}} = 4,88 \pm 0,23$ ;  $k_{\text{obs}} = 3,64 \pm 0,14$ ;  $k_{\text{obs}} = 3,42 \pm 0,07$  e  $k_{\text{obs}} = 2,62 \pm 0,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. No entanto esse efeito da diminuição da constante de velocidade foi atribuído ao aumento da força iônica da solução.
- O cálculo da constante de velocidade de formação do radical hidroxila para, nas condições experimentais aqui utilizadas, apresentou um valor de  $k_{\text{OH}} = 8,31 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valor este coerente com a literatura.

- A conversão máxima de fenol em hidroquinona e catecol foi alcançada em 60 min, alcançando 5,1 % de catecol e 5,4 % de hidroquinona. No entanto, a p-benzoquinona só foi observada nos 10 min iniciais, chegando a 4,3 % de conversão.

É plausível que nessas condições – meio ácido, atmosfera de argônio, curto intervalo de exposição e baixa potência aplicada – a formação de radical fenoxil tenha sido favorecida, de modo que abre espaço não somente para formação de dímeros, mas também de polímeros, produzindo material com alto valor agregado.

## 7 Bibliografia

ANBAR, M.; MEYERSTEIN, D.; NETA, P.. Reactivity of aliphatic compounds towards hydroxyl radicals. **Journal Of The Chemical Society B: Physical Organic**, p.742-747, 1966. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/j29660000742>.

BANASCHIK, Robert et al. Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues. **Water Research**, v. 84, p.127-135, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.018>.

BARCKHOLTZ, Cynthia; BARCKHOLTZ, Timothy A.; HADAD, Christopher M.. C-H and N-H Bond Dissociation Energies of Small Aromatic Hydrocarbons. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 121, n. 3, p.491-500, jan. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja982454q>.

BASHEER, Chanbasha; LEE, Hian Kee; TAN, Koh Siang. Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 11-12, p.1161-1167, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.04.009>.

BELFROID, A.c et al. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. **Science Of The Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p.101-108, jan. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697\(98\)00336-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697(98)00336-2).

BENETOLI, Luís Otávio de Brito et al. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 237-238, p.55-62, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.067>

BENETOLI, Luís Otávio de Brito. **Desenvolvimento e Aplicação de Reator de Plasma Frio na Degradação do Corante Azul de Metileno em Meio Aquoso**. 2011. 200 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BIAN, Wenjuan; ZHOU, Minghua; LEI, Lecheng. Formations of Active Species and By-Products in Water by Pulsed High-Voltage Discharge. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, v. 27, n. 3, p.337-348, 10 maio 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-007-9066-2>.

BIELSKI, Benon H. J. et al. Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  Radicals in Aqueous Solution. **Journal Of Physical And Chemical Reference Data**, v. 14, n. 4, p.1041-1100, out. 1985. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555739>.

BLANKSBY, Stephen J.; ELLISON, G. Barney. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. **Accounts Of Chemical Research**, v. 36, n. 4, p.255-263, abr. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar020230d>.

BOGAERTS, Annemie et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p.609-658, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(01\)00406-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(01)00406-2).

BONIN, Julien et al. Reaction of the Hydroxyl Radical with Phenol in Water Up to Supercritical Conditions. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 10, p.1869-1878, mar. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0665325>.

BRISSET, Jean-louis et al. Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p.5761-5781, ago. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie701759y>.

BRODIN, T. et al. Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. **Science**, v. 339, n. 6121, p.814-815, 14 fev. 2013. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1226850>.

BRONSTED, J. N.. Acid and Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 5, n. 3, p.231-338, 1 out. 1928. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr60019a001>.

BUXTON, George V. et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$ ) in Aqueous Solution. **Journal Of Physical And Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p.513-886, abr. 1988. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555805>.

CADORIN, Bruno Mena et al. Treatment of methyl orange by nitrogen non-thermal plasma in a corona reactor: The role of reactive nitrogen species. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 300, p.754-764, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.009>.

CADORIN, Bruno Mena. **Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CADORIN, Bruno Mena. **Estudo Químico da Degradação do Corante Alaranjado de Metila por Plasma Frio de Descarga Elétrica de Alta Tensão**. 2016. 212 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

CAI, Meiqiang; JIN, Micong; WEAVERS, Linda K.. Analysis of sonolytic degradation products of azo dye Orange G using liquid chromatography–diode array detection-mass spectrometry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 5, p.1068-1076, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.03.010>.

CAREGHINI, Alessandro et al. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 22, n. 8, p.5711-5741, 30 dez. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>.

CREMA, Anna Paula Safenraider. **Estudos das reações de descoloração de corantes em meio aquoso induzidas por plasma frio**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DEPAOLINI, Andrea Re et al. Source discrimination of drug residues in wastewater: The case of salbutamol. **Journal Of Chromatography B**, v. 1023-1024, p.62-67, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.04.033>.

DORS, M.; NICHIPOR, G.v.; MIZERACZYK, J.. Modeling of phenol decomposition induced by pulsed corona discharge in water. **Ieee International Conference On Dielectric Liquids, 2005. Icdl 2005.**, p.132-136, 2005. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/icdl.2005.1490035>.

FRIDMAN, Alexander. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008.

GIULIVO, Monica et al. Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. **Environmental Research**, v. 151, p.251-264, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.011>.

GORGA, Marina; PETROVIC, Mira; BARCELÓ, Damià. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, v. 1295, p.57-66, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.028>.

GRYMONPRÉ, David R.; FINNEY, Wright C.; LOCKE, Bruce R.. Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation: model-data comparison. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 15-16, p.3095-3105, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509\(98\)00428-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509(98)00428-x).

GUIMARÃES, JoÃo Roberto Penna de Freitas. **Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional**. 2005. Disponível em: <[http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto\\_disruptores.pdf](http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto_disruptores.pdf)>. Acesso em: 13 set. 2016.

HAAG, Werner R.; YAO, C. C. David. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p.1005-1013, maio 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00029a021>.

HIBERT, C. et al. [OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge. **Journal Of Applied Physics**, v. 85, n. 10, p.7070-7075, 15 maio 1999. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.370514>.

HOIGNE, J.; BADER, H.. Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes. **Ozone: Science & Engineering**, v. 1, n. 1, p.73-85, jan. 1979. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01919517908550834>.

ISTADI; AMIN, N. Co-generation of synthesis gas and C2+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p.577-592, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.002>.

JIANG, Bo et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p.348-368, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.

JOSHI, A. A. et al. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 41, n. 1, p.3-30, abr. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00099-3](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3).

JOSHI, A.a. et al. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 41, n. 1, p.3-30, abr. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00099-3](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3).

KALIA, Susheel et al. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p.97-112, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>.

KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p.1-46, 2003. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1022470901385>.

KOZMÉR, Zsuzsanna et al. New insights regarding the impact of radical transfer and scavenger materials on the OH-initiated phototransformation of phenol. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 314, p.125-132, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.08.023>.

LAND, E. J.; EBERT, M.. Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl. **Transactions Of The Faraday Society**, v. 63, p.1181-1190, 1967. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/tf9676301181>.

LARKIN, David W. et al. Product Selectivity Control and Organic Oxygenate Pathways from Partial Oxidation of Methane in a Silent Electric Discharge Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 23, p.5496-5506, nov. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie010298h>.

LARSEN, N.w.. Microwave spectra of the six mono-<sup>13</sup>C-substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Complete substitution structure and absolute dipole moment. **Journal Of Molecular Structure**, v. 51, p.175-190, jan. 1979. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(79\)80292-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(79)80292-6).

LIEBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Alan J.. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2005. 800 p.



LIU, Zhe et al. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Applied Surface Science**, v. 283, p.38-45, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.137>.

LOCKE, B. R. et al. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p.882-905, fev. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie050981u>.

LUKES, P et al. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. **Plasma Sources Science And Technology**, v. 23, n. 1, p.1-15, 4 fev. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015019>.

LUKES, Petr; LOCKE, Bruce R. Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 22, p.4074-4081, 7 nov. 2005. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/22/010>.

LUNDQVIST, Maria J.; ERIKSSON, Leif A.. Hydroxyl Radical Reactions with Phenol as a Model for Generation of Biologically Reactive Tyrosyl Radicals. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 4, p.848-855, fev. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp993011r>.

LUO, Yu-ran. **Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies**. Crc Press, 2007.

MALIK, Muhammad Arif. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, v. 30, n. 1, p.21-31, 17 nov. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>.

MALIK, Muhammad Arif; GHAFAR, Abdul; MALIK, Salman Akbar. Water purification by electrical discharges. **Plasma Sources Science And Technology**, v. 10, n. 1, p.82-91, 25 jan. 2001. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/10/1/311>.

MEI, Danhua et al. Plasma-assisted conversion of CO<sub>2</sub> in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials. **Plasma Sources Science And Technology**, v. 24, n. 1, p.1-11, 1 dez. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015011>.

MERCHE, Delphine; VANDENCASTEELE, Nicolas; RENIERS, François. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 13, p.4219-4236, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.01.026>.

MICHAŁOWICZ, Jaromir. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. **Environmental Toxicology And Pharmacology**, v. 37, n. 2, p.738-758, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003>.

MIKAMI, Naohiko. Spectroscopic Study of Intracluster Proton Transfer in Small Size Hydrogen-Bonding Clusters of Phenol. **Bulletin Of The Chemical Society Of Japan**, v. 68, n. 3, p.683-695, mar. 1995. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.68.683>.

MIYAZAKI, Toyoaki et al. Radiolysis of phenol in aqueous solution at elevated temperatures. **Radiation Physics And Chemistry**, v. 75, n. 3, p.408-415, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.09.009>.

MIZUNO, Akira. Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation. **Plasma Physics And Controlled Fusion**, v. 49, n. 5, p.1-15, 27 mar. 2007. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0741-3335/49/5a/s01>.

MOTT-SMITH, Harold M.. History of “Plasmas”. **Nature**, v. 233, n. 5316, p.219-219, 17 set. 1971. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/233219a0>.

MVULA, Eino; SCHUCHMANN, Man Nien; VON SONNTAG, Clemens. Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxyl radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen. **Journal Of The Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p.264-268, 2001. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b008434o>.

National Institute of Standards and Technology. **NIST**. Disponível em: <[www.nist.gov](http://www.nist.gov)>. Acesso em: 17 ago. 2016.

NEYTS, Erik C. et al. Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p.13408-13446, 23 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00362>.

OGATA, Atsushi et al. Effects of catalysts and additives on fluorocarbon removal with surface discharge plasma. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 3, p.175-180, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.012>.

OHYAMA, R; INOUE, K; CHANG, J S. Schlieren optical visualization for transient EHD induced flow in a stratified dielectric liquid under gas-phase ac corona discharges. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 2, p.573-578, 5 jan. 2007. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/2/036>.

PAWŁAT, J.; HENSEL, K.; IHARA, S.. Decomposition of Humic Acid and Methylene Blue by Electric Discharge in Foam. **Acta Physica Slovaca**, v. 55, n. 5, p.479-485, out. 2005.

PEDERSEN, Thorvald; LARSEN, Niels Wessel; NYGAARD, Lise. Microwave spectra of the six monodeuteriophenols. Molecular structure, dipole moment, and barrier to internal rotation of phenol. **Journal Of Molecular Structure**, v. 4, n. 1, p.59-77, ago. 1969. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(69\)85029-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(69)85029-5).

PILLAR, Elizabeth A.; CAMM, Robert C.; GUZMAN, Marcelo I.. Catechol Oxidation by Ozone and Hydroxyl Radicals at the Air–Water Interface. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 24, p.14352-14360, 16 dez. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es504094x>.

PORTALONE, Gustavo et al. Molecular structure and ring distortion of phenol. An electron diffraction study. **Chemical Physics Letters**, v. 197, n. 4-5, p.482-488, set. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85804-j](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(92)85804-j).

PRETSCH, Ernö et al. **Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds**. 2. ed.: Springer-verlag, 1989. 236 p. (Chemical Laboratory Practice).

RAGHAVAN, N. V.; STEENKEN, S.. Electrophilic reaction of the hydroxyl radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 102, n. 10, p.3495-3499, maio 1980. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00530a031>.

RAPPOPORT, Zvi. **The Chemistry of Phenols**. Wiley, 2003. 1694 p. (Patai Series: The Chemistry of Functional Groups).

RODER, M. et al. Addition and elimination kinetics in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidic and alkaline solutions. **Radiation Physics And Chemistry**, v. 54, n. 5, p.475-479, maio 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0969-806x\(98\)00294-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0969-806x(98)00294-1).

SAHNI, Mayank; LOCKE, Bruce R.. Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 17, p.5819-5825, ago. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie0601504>.

SINGH, Raj Kamal; PHILIP, Ligy; RAMANUJAM, Sarathi. Rapid Removal of Carbofuran from Aqueous Solution by Pulsed Corona Discharge Treatment: Kinetic Study, Oxidative, Reductive Degradation Pathway, and Toxicity Assay. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 26, p.7201-7209, 6 jul. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01191>.

STACKELBERG, Paul e et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science Of The Total Environment**, v. 329, n. 1-3, p.99-113, ago. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.015>.

STUMPF, Marcus et al. Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. **Vom Wasser**, v. 87, p.251-261, 1996.

TENDERO, Claire et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p.2-30, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>.

TERNES, Thomas A. et al. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 17, p.3855-3863, set. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es015757k>.

TERNES, Thomas A.. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Dedicated to Professor Dr. Klaus Ha. **Water Research**, v. 32, n. 11, p.3245-3260, nov. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(98\)00099-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(98)00099-2).

TERNES, Thomas A.. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1. **Water Research**, v. 32, n. 11, p.3245-3260, nov. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(98\)00099-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(98)00099-2).

VAN GAENS, W; A BOGAERTS,. Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 27, p.1-57, 18 jun. 2013. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/46/27/275201>.

VON FOERSTER, The Heinz. Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz von Naphthalinderivaten. **Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, v. 54, n. 7, p.531-535, maio 1950.

VON FOERSTER, The Heinz. Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle. **Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, v. 54, n. 1, p.42-46, jan. 1950.

VON SONNTAG, Justus et al. Photohydroxylation of 1,4-Benzoquinone in Aqueous Solution Revisited. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 2, p.440-451, 23 jan. 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200305136>.

WANG, Jianlong; CHU, Libing. Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview. **Radiation Physics And Chemistry**, v. 125, p.56-64, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.03.012>.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal Of Environmental Management**, v. 182, p.620-640, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.

WARDMAN, Peter. Reduction Potentials of One?Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. **Journal Of Physical And Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p.1637-1755, out. 1989. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555843>.

WARREN, Stuart. **Chemistry of the Carbonyl Group: Programmed Approach to Organic Reaction Method**. Wiley, 1991. 128 p.

WEHRY, E. L.; ROGERS, L. B.. Application of Linear Free Energy Relations to Electronically Excited States of Monosubstituted Phenols. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 87, n. 19, p.4234-4238, out. 1965. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00947a003>.

WOJNÁROVITS, László; TAKÁCS, Erzsébet. Structure dependence of the rate coefficients of hydroxyl radical+aromatic molecule reaction. **Radiation Physics And Chemistry**, v. 87, p.82-87, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.02.036>.

ZEPP, Richard G.; FAUST, Bruce C.; HOIGNE, Juerg. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 2, p.313-319, fev. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00026a011>.

ZEPP, Richard G.; HOIGNE, Juerg.; BADER, Heinz.. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 5, p.443-450, maio 1987. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00159a004>.

ZHANG, Jufang; CHEN, Jierong; LI, Xiaoyong. Remove of Phenolic Compounds in Water by Low-Temperature Plasma: A Review of Current Research. **Journal Of Water Resource And Protection**, v. 01, n. 02, p.99-109, 2009. Scientific Research Publishing, Inc., <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2009.12014>.

ZOU, Ji-jun et al. Starch-Enhanced Synthesis of Oxygenates from Methane and Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharges. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p.69-82, 2003. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1022416819132>.